

Kadmiumin ja uraanin poisto fosforihaposta

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Analyttisen kemian osasto

22.11.2022

Liisa Miettinen

TIIVISTELMÄ

Tämä tutkielma käsittelee kirjallisen osan, jossa perehdytään lannoitteiden valmistukseen, ioninvaihto tekniikoihin ja muihin vaihtoehtoisin puhdistustekniikoihin. Sekä kokeellisen osan, jonka pääasiallisena tavoitteena on menetelmän kehitys kadmiumin ja uraanin poistoon fosforihaposta. Lisäksi toissijaisena tavoitteena on tutkia, pystytäänkö käytettyä ioninvaihtohartsia pesemään, koska se mahdollistaisi ioninvaihtomateriaalin uusiokäytön.

Menetelmän optimoinnissa keskityttiin toimivan hartsin valitsemiseen, sopivan fosforihappo väkevyyden valitsemiseen ja menetelmän muiden muuttujien optimoimiseen. Menetelmässä keskeisinä muuttujina olivat kontaktiaika, lämpötila ja sekoituksen voimakkuus. Pesukokeissa keskityttiin löytämään sopivaa happoa millä voitaisiin pestä hartsia. Näin ollen pesukokeissa muuttuvina tekijöinä oli ainoastaan käytetty happo ja sen vahvuus.

Lopulliseksi tulokseksi saatiin, että kadmium ja uraani on mahdollista poistaa 8,5 prosenttisesta fosforihappoliuoksesta ioninvaihdolla. Tämä edellyttää kuitenkin kaksi vaiheista menetelmää, koska uraani poistuu käyttämällä Lewatit TP 260 hartsia, kun taas kadmiumin poistuu Dowex 50 W x8 hartsilla. Menetelmän ensimmäisessä vaiheessa erotellaan siis uraani käyttämällä Lewatit hartsia ja toisessa vaiheessa erotellaan kadmium käyttämällä Dowex hartsia.

Lewatit TP 260 hartsilla uraanin poistamiseksi saavutettiin 80 ± 1 % saanto, kun kontaktiaikana käytettiin 60 minuuttia ja testi suoritettiin huoneenlämmössä. Lisäämällä kontaktiaikaa 120 minuuttiin päästiin uraanin poistossa, jopa 88 ± 1 % saantoon. Menetelmä toimii myös fosforihappoa lämmitettäessä 60 °C:een asti, jossa uraania poistui 84 ± 1 %.

Dowex 50W x8 hartsilla kadmiumin poistamiseksi saavutettiin 76 ± 1 % saanto, kun kontaktiaikana käytettiin 15 minuuttia ja testi suoritettiin huoneenlämmössä. Ajan lisääminen ei parantanut kadmiumin poistumista. Myös tämä menetelmä toimii fosforihappoa lämmitettäessä 60 °C:een asti, jossa kadmiumia poistui 81 ± 1 %.

ESIPUHE

Tämä Pro gradu -tutkielma suoritettiin Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella. Työ aloitettiin keväällä 2022 ja lopetettiin syksyllä 2022. Työn ohjaajana toimi professori Ari Väisänen.

Tutkielmassa käytettyä kirjallisuutta haettiin pääasiallisesti internetistä ja käytetyimmät hakusanat olivat esimerkiksi *phosphoric acid*, *phosphate rock*, *wet process*, *phosphorous fertilizers*, *removal of cadmium/uranium*, *ion exchange* ja *acid purification*. Tieteellisten julkaisujen lisäksi on aiheeseen liittyvää kirjallisuutta ja erilaisia raportteja pyritty hyödyntämään esimerkiksi käsiteltäessä ioninvaihtoa, fosforihapon tuotantoa ja eri prosesseja, sekä uraanin talteenottoa.

Haluan kiittää professori Ari Väisästä tutkielman aiheesta, sekä hänen neuvoistaan ja ohjeistaan tutkielman suorituksessa. Suuret kiitokset myös muille yliopistolla olleille henkilöille, jotka avustivat näytteiden analysointi vaiheessa, sekä tietysti omille läheisilleni, joilta sain voimaa tehdä tämän työn loppuun.

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ.....	ii
ESIPUHE.....	iii
SISÄLLYSLUETTELO.....	iv
KÄYTETYT LYHENTEET.....	v
KIRJALLINEN OSA.....	vi
1 JOHDANTO.....	7
2 LANNOITTEIDEN VALMISTUS.....	8
2.1. Raaka-aine fosfaatin saatavuus.....	8
2.2. Fosforihapon ja fosfaatin pääasialliset käyttökohteet.....	9
2.3. Fosfaattikivi tyypit ja kemiallinen koostumus.....	10
2.4. Kadmiumpitoisuudet fosfaattilannoitteissa.....	11
2.5. Uraanipitoisuudet fosfaattilannoitteissa.....	12
2.6.1. Terminen uuniprosessi.....	14
2.6.2. Märkäprosessi.....	14
3 IONINVAIHTO TEKNIIKAT.....	18
3.1. Ioninvaihdon kemia.....	18
3.2. Ioninvaihtomateriaalit.....	20
3.3. Ioninvaihdon luokittelu.....	21
3.3.1. Anionin- ja kationinvaihto.....	23
3.3.2. Kelaatio ioninvaihto.....	24
3.4. Ioninvaihtoprosessi.....	25
3.5. Ioninvaihdon teollinen käyttö.....	26
3.6. Fosforihapon puhdistus ioninvaihdoilla.....	27
3.6.1. Kadmiumin ioninvaihto.....	27
3.6.2. Uraanin ioninvaihto.....	28
4 MUUT VAIHTOEHTOISET PUHDISTUSTEKNIIKAT.....	29
4.1. Neste-nesteuutto.....	29
4.2. Saostaminen, suodatus ja flotaatio.....	30
4.3. Adsorptio.....	31
4.4. Membraaniteknologiat.....	32
KOKEELLINEN OSA.....	33
5 TYÖN TAUSTA JA TAVOITTEET.....	34
6 TYÖSSÄ KÄYTETYT LAITTEISTOT JA REAGENSsit.....	34
7 TYÖN SUORITUS JA TULOKSET.....	35
7.1. Käytetty menetelmä.....	35
7.2. Sopivan hartsin valitseminen.....	36
7.3. Fosforihapon vahvuuden vaikutus ioninvaihtoon.....	37
7.4. Kontaktiajan vaikutus ioninvaihtoon.....	39
7.5. Lämpötilan vaikutus ioninvaihtoon.....	40
7.6. Sekoituksen vaikutus ioninvaihtoon.....	42
7.7. Ioninvaihtimen kapasiteetin määrittäminen.....	44
7.8. Uraanin ja kadmiumin poisto hartseista.....	44
8 YHTEENVETO.....	48
9 KIRJALLISUUSLUETTELO.....	49
LIITTEET	

KÄYTETYT LYHENTEET

DH = Dihydrate / Dihydraatti

HH = Hemihydrate / Hemihydraatti

HDH = Hemidihydrate / Hemidihydraatti

HRC = Hemihydrate recrystallization / Hemihydraatin uudelleenkiteytys

DH/HH = Dihydrate-Hemihydrate / Dihydraatti-Hemihydraatti

SCR = strong cation resin / vahva kationinvaihto hartsi

WCR = weak cation resin / heikko kationinvaihto hartsi

SAR = strong anion resin / vahva anioninvaihto hartsi

WAR = weak anion resin / heikko anioninvaihto hartsi

Å / Ångström = pituuden mittayksikkö, joka on 10^{-10} m eli 0,1 nm eli 100 pm

FBIX = fixed-bed ion-exchange / kiintopeti ioninvaihto

RIP tai RnP = resin-in-pulp / ioninvaihtomenetelmä

NDSX = Non-dispersive solvent extraction / ei dispersiivinen nesteuttu

D₂EHPA = Di(2-etyyliheksyyli)fosforihappo

TOPO = Trioktyylifosfiinioksidi

OPAP = Oktyylifenyylihappofosfaatti

OPPA = Oktyylipyrofosforihappo

D₂EHDTPA = di(2-etyyliheksyyli)ditiofosforihappoa

DAF = dissolved air flotation / liuenneen ilman kellunta

BLM = bulk liquid membrane / suurimassainen nestemäinen kalvo

SLM = supported liquid membrane / tuettu nestemäinen kalvo

PIM = polymer inclusion membrane / polymeeripohjainen nestemäinen kalvo

ELM / LEM = emulsion liquid membrane / liquid emulsion membrane / emulsioon perustuva nestemäinen kalvo

KIRJALLINEN OSA

1 JOHDANTO

Ruoantuotanto on todella tärkeässä osassa, jotta me ihmiset voimme elää maapallolla. 1900-luvun nopea väestönkasvu on aikaansaanut lisääntyneen ruoan kysynnän, jonka vuoksi ruokakasveja viljeltäessä on alettu lisäämään maahan ensiksi eläinten lantaa ja myöhemmin kivifosfaatteja eli lannoitteita.¹

Fosfaattisten lannoitteiden käytön on ennustettu kasvavan jo pelkästään väestönkasvun vuoksi. Muut tekijät jotka lisäävät fosforin tarvetta ovat ainakin maito- ja lihatuotteiden suosion lisääntyminen Kiinassa ja Intiassa, sekä biopolttoaine teollisuus.¹ Kasvava kysyntä ja fosfaattikivivarantojen rajallisuus aikaansaavat sen, että korkea laatuinen fosfaattikivi on ehtymässä, mikä taas aikaansaa sen, että metallipitoisuudet fosfaattilannoitteissa tulevat tulevaisuudessa lisääntymään.^{1,2}

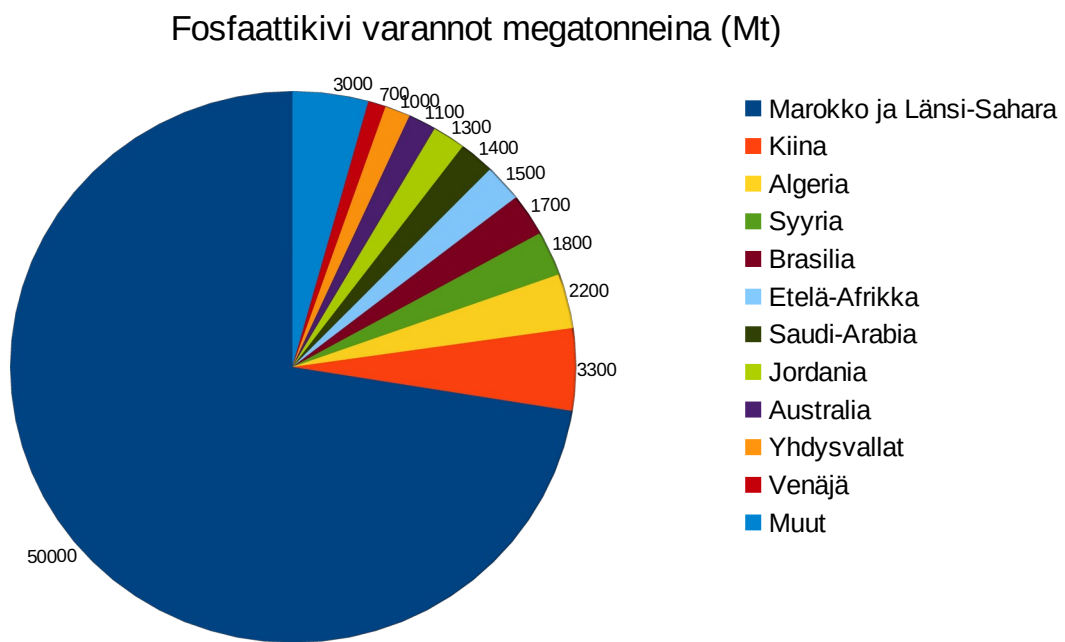
Fosfaattilannoitteita tarvitaan, jotta kasvit saavat tarpeeksi ravintoaineita jaksakseen kasvaa ja tuottaa onnistuneen sadon. Lannoitteista saattaa kuitenkin tulla ongelmia, jos lannoitteet sisältävät sellaisia hivenaineita, jotka voivat olla ihmiselle vaarallisia.² Tällaisia hivenaineita ovat esimerkiksi arseeni, kadmium lyijy ja uraani.^{2,3} Näistä hivenaineista kadmiumin (Cd) ja uraanin (U) määrät fosforilannoitteissa määräytyvät pääasiassa fosfaattikiven alkuperän mukaan. Lisäksi kadmiumin ja uraanin pitoisuudet fosfaattilannoitteissa aiheuttavat eniten huolta sen vuoksi, koska ne ovat myrkyllisiä hivenaineita ja niitä ei tämän takia haluta lisätä maaperään. Sillä ne voivat suurina pitoisuuksina vaarantaa maaperän hedelmällisyyden, huuhtoutua sadeveden mukana pohjaveteen ja kulkeutua viljelykasvien juuria pitkin kasveihin ja sitä kautta ihmiseen.³

Hivenainepitoisuudet lannoitteissa ovat usein hyvin pieniä, mutta ne voivat kertyä maan pintakerrokseen, jos lannoittaminen on toistuvaa ja pitkäkestoista.² Tulevaisuudessa kadmiumin ja uraanin päästöjä maatalousmaille voidaan vähentää monella tapaa, joista yksi on kehittää ja käyttää puhtaita fosforilannoitteita.³ Tämä voidaan tehdä esimerkiksi poistamalla nämä epäpuhtaudet lannoiteteollisuuden raaka-aineista eli tässä tapauksessa fosforihaposta.

2 LANNOITTEIDEN VALMISTUS

2.1. Raaka-aine fosfaatin saatavuus

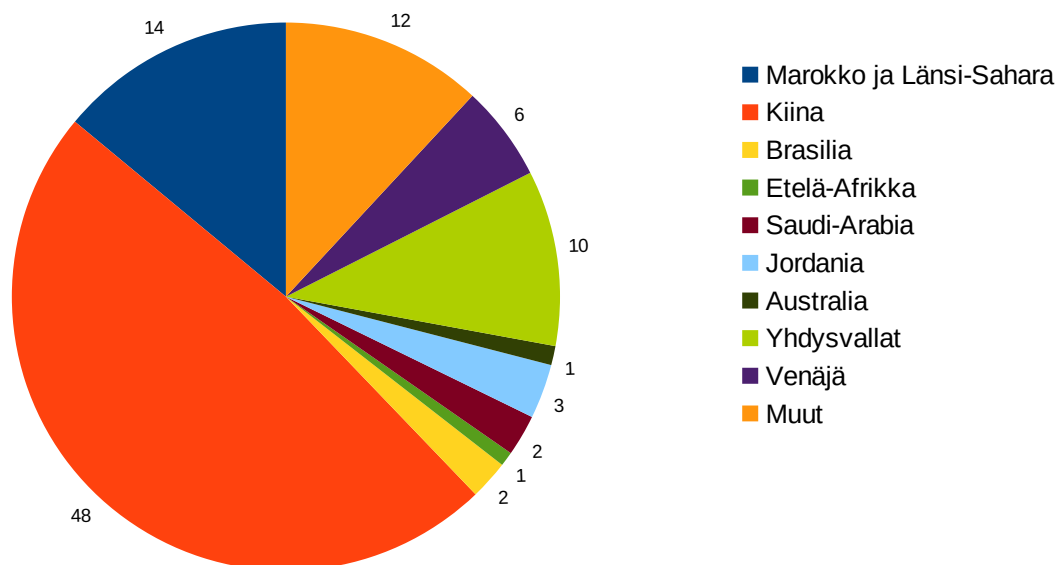
Fosfori ei ole harvinainen alkuaine. Maankuoressa sitä esiintyy alkuaineista yhdenneksitoista eniten, mutta sen pitoisuus monissa kivissä on kuitenkin hyvin vähäistä.⁴ Suurimmat merkittävimmistä fosfaattikivi esiintymistä löytyvät Yhdysvalloista, Marokosta ja muualta Länsi-Saharasta, Kiinasta, Venäjältä, sekä Etelä-Afrikasta.^{4,5} Eri maissa esiintyvät fosfaattivarannot voidaan jaotella seuraavasti (kuva 1).⁶



Kuva 1. Maailman fosfaattikivi varannot.⁶

Maailmalla tuotetaan vuosittain noin 250 miljoonaa tonnia fosfaattikiveä, josta suurin osa jatkojalostetaan fosfaattilannoitteiksi.^{5,7} Kolme suurinta tuottajamaata ovat Kiina 48 %, Marokko 14 % ja Yhdysvallat 10 % (kuva 2).^{4,6} Kiina ja Yhdysvallat käyttävät tuottamansa fosfaatin itse, kun taas Marokko ja Jordania ovat suurimmat fosfaattikiven vientiin keskittyneet maat.⁴

Fosfaattikiven tuotanto prosentteina (%)

Kuva 2. Maailman fosfaattikiven tuotanto.⁶

2.2. Fosforihapon ja fosfaatin pääasialliset käyttökohteet

Fosfaattikiven pääasialliset käyttökohteet voidaan lajitella karkeasti neljään kategoriaan, joista suurin on lannoiteteollisuus noin 82 %, toisena tulee käyttö eläinrehun lisäaineeksi noin 7 %, kolmantena natriumtrifosfaattia sisältävät pesuaineet noin 8 % ja viimeisenä käyttö muihin tuotteisiin noin 3 %.^{4,7} Pesuaineisiin käytettävän osuuden määrää pyritään laskemaan ja tämän vuoksi EU on asettanut pesuaineille määräyksiä, jotka kieltävät fosfaattien käytön pyykinpesuaineissa kesäkuusta 2013 ja astianpesuaineissa tammikuusta 2017 lähtien.⁷

Fosforihappo on yleisin fosfaattikivestä valmistettava välituote, josta valmistetaan erilaisia fosfaattilannoitteita.⁵ Muun muassa superfosfaatteja, ammoniumfosfaatteja ja NPK- sekä PK-lannoitteita.⁸ Fosforihappoa käytetään myös useiden eri prosessiteollisuuden tuotteiden valmistukseen esimerkiksi lääketeollisuudessa ja pesuaineiden tuotannossa. Metallipintojen käsittelyssä fosforihappoa käytetään muun muassa peittaukseen, kiillotukseen ja ruosteenestoaineena. Muita yleisiä käyttökohteita ovat jätevesien käsittely, sekä käyttö elintarvikkeissa, kosmetiikassa ja maaleissa.⁵

2.3. Fosfaattikivi tyypit ja kemiallinen koostumus

Fosfaattimalmia esiintyy kahtena geologisena lähteenä, jotka ovat magmaattiset fosfaattikivet ja sedimenttiset fosfaattikivet. Magmaattisia esiintymiä löytyy Venäjältä, Etelä-Afrikasta, Brasiliasta, Suomesta, Kanadasta ja Zimbabwesta, kun taas sedimenttiset esiintymät painottuvat Marokkoon, Algeriaan, Jordaniaan ja Yhdysvaltoihin.^{9,10} Suurin osa tunnetuista fosfaattivaranto esiintymistä on sedimenttisiä.¹⁰

Yleisimmät fosfaattimineraalit ovat joko fluoriapatiittia tai karbonaattirikasta muunnosta fluoriapatiitista, jolloin puhutaan francoliitista tai karbonaatti-fluoriapatiitista^{9,11} Fluoriapatiittia löytyy useimmin magmaattisista fosfaattikivistä, kun taas francoliittia löytyy enemmän sedimenttisistä fosfaattikivistä.^{9,10} Apatiittien terminologiaa ja kemiallista rakennetta on esitetty alla (taulukko 1).¹¹

Taulukko 1. Apatiittien terminologia ja kemiallinen rakenne.¹¹

Mineraali	Kemiallinen kaava
Fluoriapatiitti (FAP)	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Francoliitti (CFAP)	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3\text{F}$
Hydroksyyliapatiitti (HAP)	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
Klooriapatiitti	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Kalsiumkarbonaattiapatiitti eli Dallaatti	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3\text{OH})_3(\text{OH})$

Magmaattisissa esiintymissä fosfaattipitoisuudet voivat olla matalammat (<5 % P_2O_5), mutta niiden etuna on, että pystytään tuottamaan korkealaatuisempaa rikastetta, jonka fosfaattipitoisuus on 35-40 %:sta ylöspäin. Sedimenttisten esiintymien fosfaattipitoisuus on korkeampi (20-30% P_2O_5), mutta siitä saatava rikasteen fosfaattipitoisuus jää usein alhaisemmaksi eli noin 30-34 %:iin.^{10,12}

Sedimenttipitoisen malmin kadmiumpitoisuus on myös yleensä korkeampi, jolloin kadmiumia voi olla yli 60 mg/kg P_2O_5 , kun taas magmaattisen malmin kadmiumpitoisuus voi olla hyvinkin alhainen, esimerkiksi jopa alle 1 mg/kg P_2O_5 .^{10,13,14} Kadmiumpitoisuus vaihtelee suuresti eri maitten ja alueiden välillä (taulukko 2).^{13,14}

Taulukko 2. Fosfaattikiven kadmiumpitoisuuksien vaihtelua eri maiden välillä.^{13,14}

Fosfaattikiven alkuperä	Cd-pitoisuus mg/kg	Mineraalin tyyppi
Etelä-Afrikka	0,04 - <13	Magmaattinen
Venäjä	0,1 - <13	Magmaattinen
USA	3 - 186	Sedimenttinen
Marokko	3 - 165	Sedimenttinen
Israel	7 - 55	Sedimenttinen
Jordania	5 - <30	Sedimenttinen
Togo	44 - 179	Sedimenttinen
Tunisia	38 - 173	Sedimenttinen
Senegal	37 - 221	Sedimenttinen
Muut maat (Algeria, Syyria, Suomi ja Ruotsi)	0,1 - 63	Sedimenttinen/magmaattinen

2.4. Kadmiumpitoisuudet fosfaattilannoitteissa

Suomessa fosforilannoitteiden kadmiumin enimmäispitoisuus saa olla enintään 50 mg kadmiumia (Cd) fosforikiloa (P) kohden. Tähän sisältyy EY-asetuksen 2003/2003 mukaiset lannoitteet. Muualla Euroopassa ja Amerikassa suositetaan lannoitteiden fosforipitoisuuden ilmoittamista oksidimuodossa (P_2O_5).^{15,16} Tällöin Suomessa käytettävien lannoitteiden kadmiumpitoisuus fosforipentoksidikiloa (P_2O_5) kohden saa olla enintään 22 mg.¹⁵ Lannoitteiden sisältämien kadmiumpitoisuuksien raja-arvojen vaihtelu on hyvin suurta riippuen maasta ja maan eri alueista (taulukko 3).^{15,16,17,18}

Taulukko 3. Erilaisia raja-arvoja kadmiumpitoisuuksille lannoitteissa maittain ja alueittain.^{15,16,17,18}

Lainkäyttöalue	Raja-arvo mg Cd/ kg P ₂ O ₅
Alankomaat	17,5
Suomi	22
Ruotsi	44
Tanska	48
Saksa	50
Belgia	90
Itävalta	120
Australia	131
Japani	148
USA (Kalifornia)	400 (4 ppm / % P ₂ O ₅)
USA (Oregon)	750 (7,5 ppm / % P ₂ O ₅)
USA (Washington)	889 (0,0889 kg/ha)
Kanada	889 (0,0889 kg/ha)
Euroopan unionin ehdotus*	60 >> 40 >> 20

*Euroopan komission ehdottamat tiukennetut raja-arvot siirryttäessä 60:stä mg:sta 20 mg:aan Cd/kg P₂O₅ 15 vuoden aikavälillä.

2.5. Uraanipitoisuudet fosfaattilannoitteissa

Uraanille ei ole vielä toistaiseksi voimassa olevia maakohtaisia raja-arvoja fosfaattilannoitteissa.^{18,3} Kanada on antanut maaperän laatuun liittyvät ohjeistukset, jotka pyrkivät suojelemaan ihmisten terveyttä ja ympäristöä. Näissä uraanipitoisuudet ovat 23 mg kg⁻¹ maatalouskäyttöön tarkoitettulle maalle, 33 mg kg⁻¹ kaupalliselle ja 300 mg kg⁻¹ teolliselle maankäytölle.¹⁹ Saksassa maaperänsuojeluun on oma lainsäädäntönsä ja siellä on ehdotettu fosfaattilannoitteille uraanipitoisuudeksi samaa raja-arvoa kuin kadmiumilla on ollut käytössä, jolloin uraanipitoisuus vastaisi 50 mg yhtä fosforipentoksidikiloa (P₂O₅) kohden. Näin tiukka raja-arvo lannoitteissa johtaisi kuitenkin siihen, että lähes kaikki Saksassa käytössä olevat lannoitteet ylittäisivät tämän pitoisuuden. Tällaista raja-arvoa ei siksi nykyisessä tilanteessa pystytä ottamaan käyttöön, vaan jos uraanille halutaan antaa jokin raja-arvo, se pyritään valitsemaan vähemmän tiukemmaksi. Sillä ehdotettu laki edellyttäisi, että lannoitteiden valmistajien täytyisi ruveta poistamaan uraani lannoitteista ja se ei tällä hetkellä ole taloudellisesti kannattavaa.¹⁸ Taulukkoon 4. on koottu eri maissa fosfaattikivessä esiintyviä uraanipitoisuuksia ja taulukkoon 5. vastaavasti fosfaattilannoitteista määritettyjä uraanipitoisuuksien vaihteluja.^{20,21,22}

Taulukko 4. Fosfaattikivissä esiintyvät uraanipitoisuudet.^{20,21}

Fosfaattikiven alkuperä	U-pitoisuus mg/kg
Venäjä	28
Kiina	20 - 30
Marokko	97
Israel	120
Jordania	84
Tunisia	44
Senegal	67
Algeria	63
Syyria	75

Taulukko 5. Fosfaattilannoitteiden uraanipitoisuuksien vaihtelu.²²

Fosfaattilannoitteen alkuperä	U-pitoisuus mg/kg
USA	8,9 - 221
Saksa	3,2 - 186
Uzbekistan	11 - 70
Intia	16 - 36
Kroatia	66 - 127
Jugoslavia	59 - 162
Brasilia	5,2 - 54

2.6. Prosessit fosforihapon valmistamiseksi

Fosforihappoa pystytään valmistamaan useilla eri menetelmillä. Teollisessa mittakaavassa käytetyimmät prosessit ovat terminen uuniprosessi ja märkäprosessi. Märkäprosessi on eniten käytetty prosessi, koska se on halvempi ja sitä käytetään lannoitteiden valmistuksessa. Märässä prosessissa fosfaattikivi hajotetaan väkevällä hapolla, kuten rikkihapolla, typpihapolla tai suolahapolla jolloin siitä muodostuu fosforihappoa, joka jatkojalostetaan lannoitteeksi.⁵ Termistä uuniprosessia käytetään, kun halutaan valmistaa P₄-kaasua, josta voidaan tuottaa hapettamalla, erilaisia fosforiyhdisteitä, kuten -klorideja, -sulfideja tai -oksiedeja erilaisiin erityissovelluksiin esimerkiksi palonestoaineiksi, voiteluaineiksi ja litiumioniakkujen elektrolyyiteiksi. Osasta P₄-kaasusta valmistetaan myös erittäin puhdasta fosforihappoa, jota käytetään taas lääketeollisuudessa, elintarviketeollisuudessa tai elektroniikkateollisuudessa.^{5,7}

2.6.1. Terminen uuniprosessi

Terminen uuniprosessi aloitetaan valmistamalla liete jauhetusta fosfaattikivestä, vedestä ja erilaisista prosessista fosforia sisältävistä kiertävistä jätevesistä. Tämä seos kuumennetaan noin 1500 °C:een sähkökäyttöisessä valokaariuunissa yhdessä koksen ja soran kanssa, jolloin fosfori kaasuuntuu ja lisäksi muodostuu hiilimonoksidia ja nestemäistä kuonaa reaktioyhtälön 1. mukaisesti.⁵

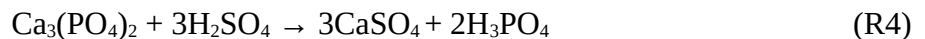


Seuraavissa vaiheissa fosfori hapetetaan ilman kanssa, jolloin siitä muodostuu fosforipentoksidia (P_2O_5) reaktioyhtälö 2., joka taas reagoidessaan veden kanssa muuttuu fosforihapoksi reaktioyhtälön 3. mukaisesti. Reaktiot ovat eksotermisiä ja muodostavat lisäksi lämpöä.⁵

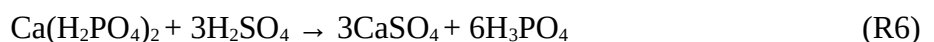
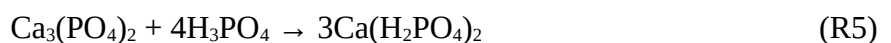


2.6.2. Märkäprosessi

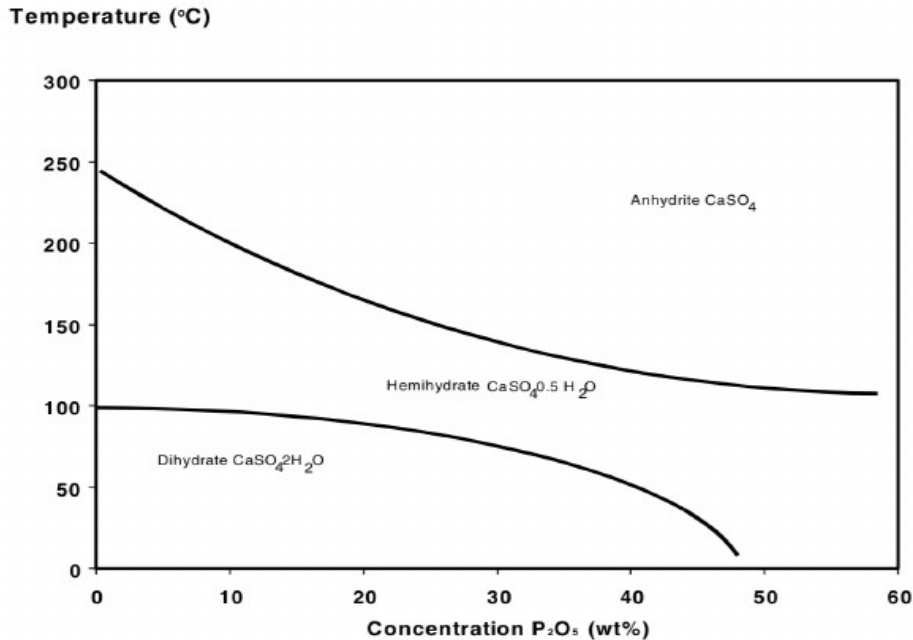
Märästä prosessista puhutaan, kun fosfaattikiven hajotus tapahtuu vahvalla hapolla. Tähän voidaan käyttää rikkihappoa, typpihappoa tai suolahappoa, mutta yleisin käytettävistä hapoista on kuitenkin rikkihappo. Fosfaattikiven trikalsiumfosfaatti reagoi väkevän rikkihapon kanssa reaktion 4. mukaisesti, jolloin muodostuu liukenematonta kalsiumsulfaattia ja heikkoa fosforihappoa. Liukenematon kalsiumsulfaatti eli kipsi poistetaan suodattamalla ja heikko fosforihappo väkevöidään ja jatkojalostetaan lannoitteiksi.^{5,9}



Fosfaattikiven ja rikkihapon reaktio rajoittuu itsestään, koska kiven pinnalle muodostuu liukenematon kerros kalsiumsulfaattia. Tätä pyritään vähentämään sillä, että pidetään kivi kosketuksessa kierrätetyllä fosforihapolla, jolloin muodostuu liukoista monokalsiumfosfaattia, joka voidaan taas saostaa kalsiumsulfaatiksi rikkihapolla.^{5,9} Tätä kuvaavat reaktioyhtälöt 5 ja 6.

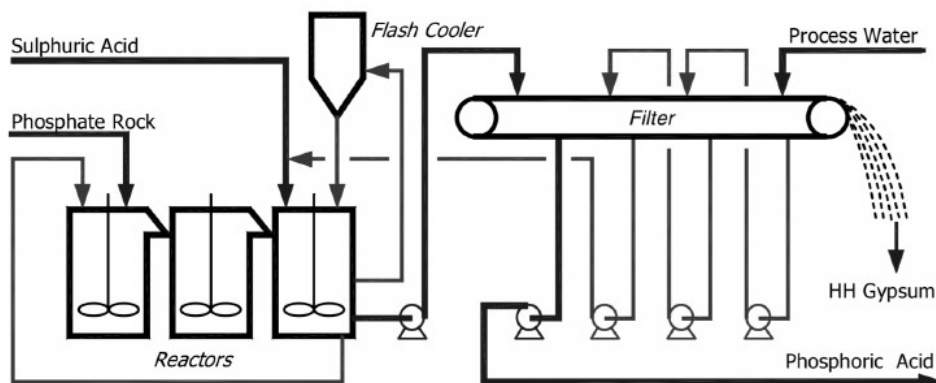


Kalsiumsulfaattia esiintyy erilaisissa kidemuodoissa. Märän prosessin olosuhteet valitaan yleensä niin, että sulfaatti saostuu joko dihydraattina tai hemihydraattina, jolloin valmistettaessa 26-32 prosentista P_2O_5 :a, 70-80 celsiusasteen lämpötilassa saostuu dihydraattia ja valmistettaessa 40-52 prosentista P_2O_5 :a, 90-110 celsiusasteen lämpötilassa saostuu hemihydraattia.⁹ Kuvassa 3. on faasidiagrammi, joka kuvaa kalsiumsulfaatin kolmea eri muotoa.²³

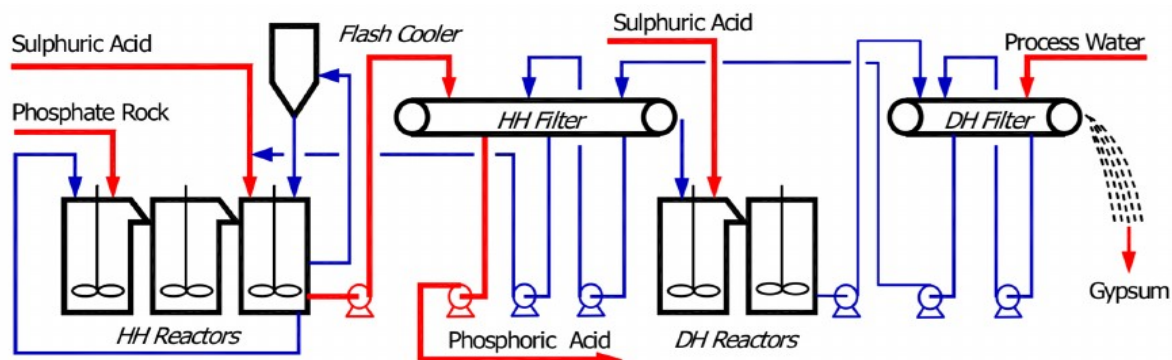


Kuva 3. Faasidiagrammi kalsiumsulfaatin kidemuodoille.²³

Fosforihapon valmistukseen käytettäessä rikkihappoa on olemassa viisi yleistä prosessia. Yleisimmät kaksi menetelmää ovat dihydraatti (DH) prosessi ja hemihydraatti (HH) prosessi, joissa tehdään yksi kiteytys ja yksi suodatus. Loput kolme menetelmää ovat uudelleenkiteytys menetelmiä, joissa hemidihydraatti (HDH) prosessissa ja dihydraatti-hemihydraatti (DH/HH) prosessissa tehdään kaksi kiteytystä ja kaksi suodatusta, kun taas hemihydraatin uudelleenkiteytys (HRC) prosessissa suodatus tehdään vain yhden kerran, vaikka kiteytys tehdäänkin kahdesti.^{9,24} Kuvassa 4. on esitetty tyypillinen HH-prosessin kuvaus ja kuvassa 5. vastaavasti tyypillinen HDH-prosessin kuvaus.²³



Kuva 4. Yaran hemihydraatti (HH) prosessi.²³



Kuva 5. Yaran hemidihydraatti (HDH) prosessi.²³

HDH-prosessi tapahtuu käytännössä lähes samalla lailla, kuin HH-prosessi, siihen vaiheeseen asti, kun tuotetaan fosforihappoa ja kalsiumsulfaatti kiteytyy hemihydraattina. Tämän vaiheen jälkeen hemihydraatti kiteet kerätään ja uudelleenkiteytetään dihydraatti muotoon ja suodatetaan uudelleen. Tällöin sivutuotteena saadaan puhtaampaa kipsiä, kun kalsiumsulfaatti on kiteytynyt dihydraattina. HH-prosessi on menetelmistä yksinkertaisempi, mutta siitä saadaan sivutuotteena epäpuhdasta kipsiä, joka on kiteytynyt hemihydraattina.²³

Käytetyimmillä prosesseilla saavutettavat erot tulevat esille siinä kuinka vahvaa happoa niillä pystytään tuottamaan (P_2O_5 -pitoisuus) ja miten suuri on P_2O_5 -saanto. Uudelleenkiteytys prosesseilla saavutetaan yleensä paremmat P_2O_5 -saannot ja sivutuotteena tuotettu kipsi on myös puhtaampaa kuin mitä yleisillä DH- ja HH-prosesseilla. Taulukossa 6. on koottuna millaisiin hapon vahvuuksiin ja saantoihin päästään erilaisilla prosesseilla.⁹

Taulukko 6. Eri prosesseilla tuotetut hapon väkevyydet, saantoprosentit ja sivutuotteet.^{9,24}

Yleiset prosessit	Hapon P_2O_5 - pitoisuus %	P_2O_5 - Saanto %	Sivutuote
DH	28-30	94-96	$CaSO_4 * 2 H_2O$
HH	38-45	90-94	$CaSO_4 * \frac{1}{2} H_2O$
Uudelleenkiteytys prosessit	Hapon P_2O_5 - pitoisuus %	P_2O_5 - Saanto %	Sivutuote
HDH	40-50	98,5	$CaSO_4 * 2 H_2O$
HRC	30-32	97	$CaSO_4 * 2 H_2O$
DH/HH	32-35	98	$CaSO_4 * \frac{1}{2} H_2O$

Vaikkakin uudelleenkiteytysprosesseilla saavutetaan parempi prosessitehokkuus, niihin liittyy yleensä enemmän kustannuksia, koska ne vaativat ylimääräisen suodatuksen ja uudelleenkiteytysvaiheen.²⁴ Taulukossa 7. on esitelty yleisimmät prosessien edut ja haitat.⁹

Taulukko 7. Eri prosessien edut ja haitat.⁹

Yleiset prosessit	Edut	Haitat
DH	<ul style="list-style-type: none"> • Yksivaiheinen suodatus. • Yksinkertaisempi prosessi. • Märkä jauhatus mahdollista. 	<ul style="list-style-type: none"> • Tuottaa heikkoa happoa 26-32 % P₂O₅. • Hapossa suuria määriä fluoria ja alumiinia. • Tuotettu happo pitää väkevöidä.
HH	<ul style="list-style-type: none"> • Yksivaiheinen suodatus. • Yksinkertaisempi prosessi. • Tuottaa suoraan vahvempaa happoa 40-48 % P₂O₅. 	<ul style="list-style-type: none"> • P₂O₅-saanto jää alhaiseksi 90-94 %:iin. • Tuottaa epäpuhdasta hemihydraattia. • Tarvitsee suuren suodatus pinta-alan.
Uudelleenkiteytys prosessit	Edut	Haitat
HDH	<ul style="list-style-type: none"> • Tuottaa suoraan vahvempaa happoa 40-52 % P₂O₅. • Tuottaa puhtaampaa happoa. (Alhainen sulfaatin, alumiinin ja fluorin määrä.) • Mahdollistaa karkeamman Kiven käytön. • Alhaisempi rikkihapon kulutus. • Hyvä P₂O₅-saanto 98,5 %. • Tuottaa puhdasta kipsiä. 	<ul style="list-style-type: none"> • Kaksivaiheinen suodatus. • Korkeat pääomakustannukset. • Vaatii suuren uudelleenkiteytys tilavuuden. • Vaikeampi prosessi.
HRC	<ul style="list-style-type: none"> • Yksivaiheinen suodatus. • Tuottaa puhdasta kipsiä. • Hyvä P₂O₅-saanto 97 %. • Alhaisempi rikkihapon kulutus. • Pienempi suodatus pinta-ala. 	<ul style="list-style-type: none"> • Vaatii kiven hienojauhatuksen. • Vaatii rikkihapon laimennuksen. • Voi liuottaa enemmän osittain liukenevia epäpuhtauksi. • Vaatii jälkisaostuksen ennen ja jälkeen haihdutuksen.
DH/HH	<ul style="list-style-type: none"> • Tuottaa puhdasta hemihydraattia. • Hyvä P₂O₅-saanto 98 %. • Alhaisempi rikkihapon kulutus. 	<ul style="list-style-type: none"> • Kaksivaiheinen suodatus. • Vaatii kiven jauhamisen. • Vaatii hemihydraatin hydraation, jotta saadaan kipsiä. • Vaikeampi prosessi. • Korkeat pääomakustannukset.

3 IONINVAIHTO TEKNIIKAT

3.1. Ioninvaihdon kemia

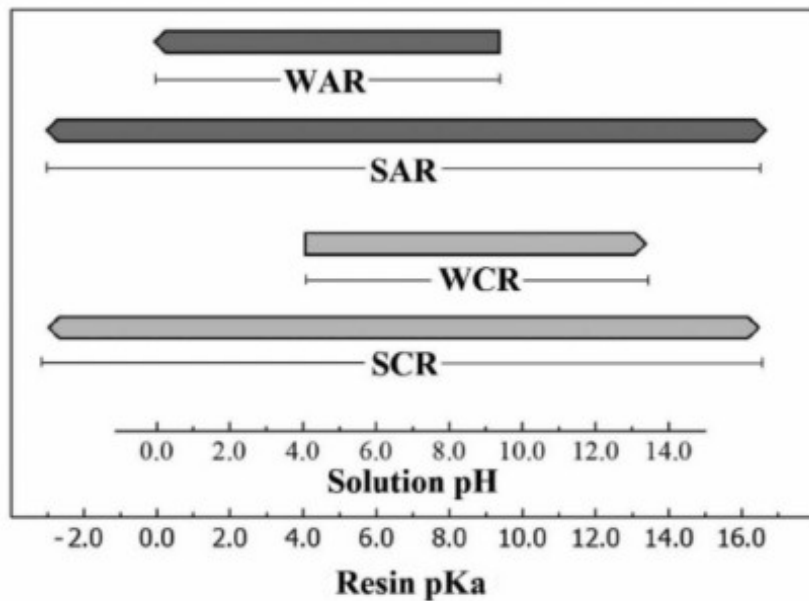
Ioninvaihto perustuu reversiibeliin reaktioon, jossa kiinteänfaasin ionit eli ioninvaihtimen kationit M^+A^- tai anionit M^+A^- ja liuos faasissa olevat kationit B^+ tai anionit B^- vaihtavat paikka keskenään. Kationinvaihtimessa tapahtuu siis kationinvaihtoreaktio, jota voidaan kuvata reaktioyhtälön 7. mukaisesti ja anioninvaihtimessa tapahtuu vastaavasti anioninvaihtoreaktio reaktioyhtälön 8. mukaisesti.²⁵



Tyypilliset kationinvaihtimet sisältävät funktionaalisia anionisia ryhmiä, joihin on kiinnittynyt liikkuvia kationisia ioneja. Hyvin yleisiä ovat hartsit, joihin on kiinnittynyt sulfoniryhmiä esimerkiksi $R-SO_3^-H^+$ tai $R-SO_3^-Na^+$. Tai hartsit joissa on karboksyyliiryhmiä esimerkiksi $R-COO^-H^+$ tai $R-COO^-K^+$.²⁶

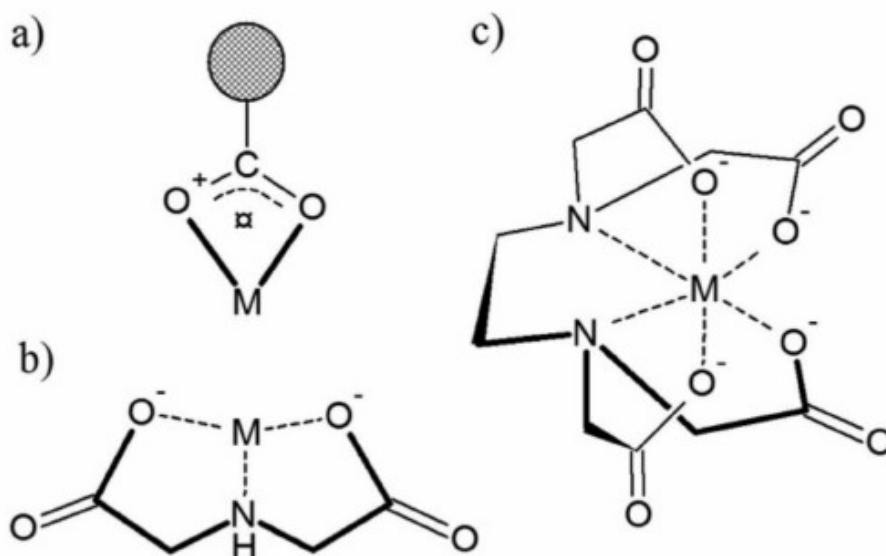
Vastaavasti anioninvaihtimet sisältävät funktionaalisia kationisia ryhmiä, joihin on kiinnittynyt liikkuvia anionisia ioneja. Tämänlaiset hartsit voivat sisältää aminoryhmiä $R-NH_3^+OH^-$, tai kvaternäärisiä ammoniumryhmiä, kuten $R-N^+(CH_3)_3OH^-$.²⁶

Ioninvaihto on hyvin riippuvainen dissosiaatiosta ja liuoksen pH:sta. Kationinvaihtimet luokitellaan vahvoihin kationinvaihtimiin, jolloin ne sisältävät vahvaa kationinvaihto hartsia (SCR = strong cation resin) ja heikkoihin kationinvaihtimiin, jolloin ne sisältävät heikkoa kationinvaihto hartsia (WCR = weak cation resin). Samoin luokitellaan anioninvaihtimet vahvoihin anioninvaihtimiin (SAR = strong anion resin) ja heikkoihin anioninvaihtimiin (WAR = weak anion resin), sen perusteella onko niiden sisältämä hartsi heikkoa tai vahvaa. Vahvat hartsit SCR ja SAR dissosioivat ja toimivat näin ollen kaikenlaisissa pH-arvoissa. Heikoilla hartseilla on vastaavasti tarkemmat pH-arvot, joissa ne toimivat. Esimerkiksi heikko kationinvaihdin WCR, jossa on karboksyyliiryhmiä toimii paremmin yli 4 pH:ssa ja esimerkiksi heikko anioninvaihdin WAR, jossa on aminoryhmiä toimii paremmin alle 11 pH:ssa. Tätä toiminnallista pH-aluetta on pyritty kuvaamaan kuvassa 6.²⁶



Kuva 6. Eri hartsien toiminnalliset pH-alueet.²⁶

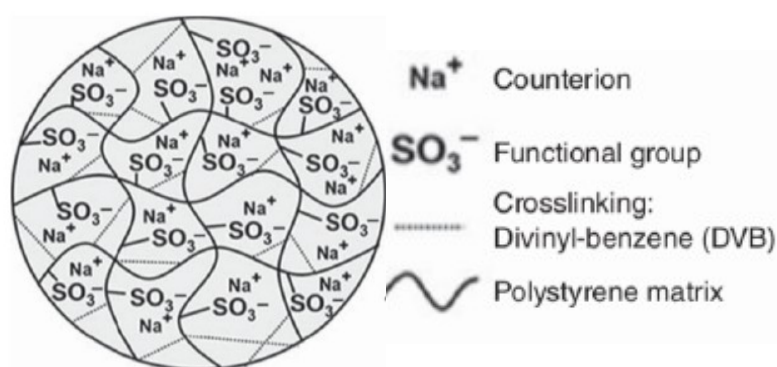
Ioninvaihto hartsit voivat olla myös kelatoivia hartseja, jolloin ne pystyvät muodostamaan koordinaatiosidoksia hartsissa olevan ligandin ja metalli-ionin välille. Riippuen luovuttaja-atomista puhutaan kelatoivista ligandeista, jotka ovat kaksihampaisia, kolmihampaisia, nelihampaisia tai kuusihampaisia ligandeja, tällöin niiden välillä on kaksi, kolme, neljä tai kuusi kompleksista sidosta. Kompleksin muodostumista on kuvattu, kuvassa 7.²⁶ Luovuttaja atomina toimii yleensä typpi (N), fosfori (P), happi (O) tai rikki (S).^{26,27}



Kuva 7. Eri hampaisia kelatoivia sidoksia: a) karboksyylihappo on kaksihampainen ligandi b) iminodietikkahappo on kolmihampainen ligandi, kun taas c) EDTA on kuusihampainen ligandi.²⁶

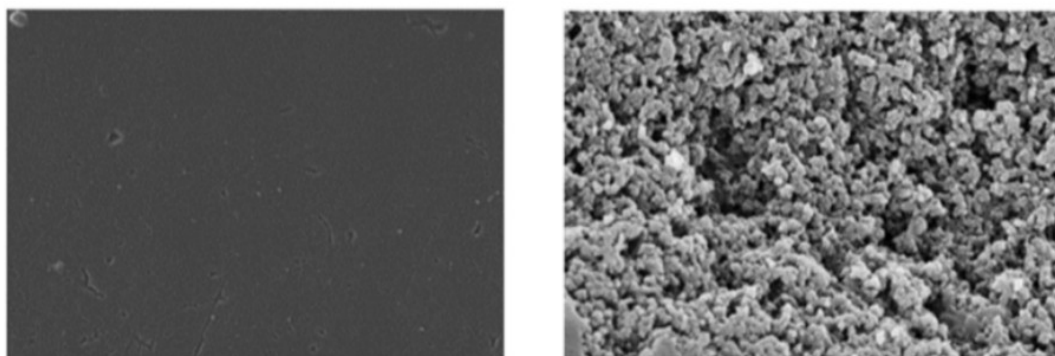
3.2. Ioninvaihtomateriaalit

Ioninvaihtomateriaaleja on hyvin paljon ja ne voivat olla rakenteeltaan hyvinkin erilaisia. Ioninvaihtomateriaaleihin lukeutuu muun muassa erilaisia hartseja, membraanisia kalvoja, tietyn tyyppisiä kuituja ja hydrogeelejä.^{27,28} Ioninvaihtohartsit ovat syntetisoituja silloitettuja polymeerejä ja niiden ioninvaihtokapasiteetti perustuu erilaisiin funktionaalisiin ryhmiin, jotka on kiinnitetty polymeerin runkoon. Kuva 8. on selkeytetty esitys tyypillisestä vahvasta kationinvaihtimesta.²⁸



Kuva 8. Vahva kationinvaihdin, jossa funktionaalisenä ryhmänä on sulfonaatti (R-SO_3^-) ja vastaionina toimii Na^+ -ioni. Funktionaaliset ryhmät ovat kiinnittyneinä polystyreeniseen runkoon, joka on silloitettu divinylibentseenin avulla.²⁸

Hartsimateriaalit voidaan jaotella myös niiden huokoisuuden mukaan, jolloin puhutaan geelimäisistä eli mikrohuokoisista hartseista, tällöin niillä on tyypillisesti mikrohuokoinen rakenne 10-15 Å asti ja makrohuokoisista hartseista, jolloin niiden huokoisuudet yltyvät jopa useisiin satoihin Ångströmeihin.^{29,30} Valmistettaessa hartsia polymerisoinnilla kahdella monomeerilla saavutetaan geelimäistä hartsityyppiä, jolla on mikrorakenteinen huokoisuus, kun taas lisätään sopivaa inerttiä yhdistettä lähtömonomeereihin, saavutetaan huokoisempi makrohuokoinen rakenne.²⁹ Kuva 9. kuvaa mikrohuokoisesta ja makrohuokoisesta hartsin pintaa.²⁹



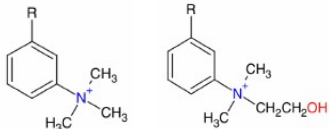
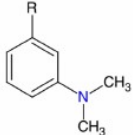
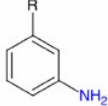
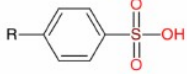

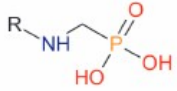
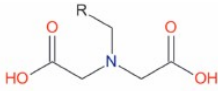
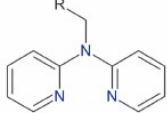
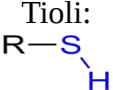
Kuva 9. Vasemmalla mikrohuokoinen hartsin pintarakenne ja oikealla makrohuokoinen hartsin pintarakenne.²⁹

Hartsin rakenteella on vaikutusta hartsin mekaaniseen lujuuteen, turpoamisominaisuuksiin, ioninvaihtotasapainoon ja vaihtoon liittyvään kinetiikkaan.²⁵ Makrohuukoiset hartsit ovat yleensä silloitettu voimakkaammin kuin mikrohuukoiset hartsit. Tämän vuoksi ne ovat vähemmän alttiita hartsin turpoamiselle.³⁰ Makrohuukoisilla hartseilla on myös yleensä sitkeämpiä kuin geelihartseilla ja kestävät tämän vuoksi paremmin mekaanisten voimien aiheuttamaa fysikaalista hajoamista, osmoottista tilavuuden muutosta ja hapettavien aineiden vaikutuksesta tapahtuvaa ristosilloituksen kemiallista hajoamista. Makrohuukoisilla hartseilla on rakenteensa vuoksi myös hyvin heterogeeninen rakenne ja tämän vuoksi epäorgaaniset ionit kiinnittyvät siihen paremmin, jolloin ioninvaihtonopeus voi olla selkeästi hitaampaa kuin vastaavilla geelihartseilla. Korkean molekyylipainon omaavat yhdisteet vaihtuvat taas paremmin makrohuukoisilla hartseilla.²⁵ Geelimäisten hartsiainesten edut tulevat vastaavasti esille, kun pyritään parempaan regenerointi tehokkuuteen, suurempaan tuotannon kapasiteettiin ja, kun halutaan pitää regenerointi kustannukset pieninä.³⁰

3.3. Ioninvaihdon luokittelu

Ioninvaihtohartseja luokitellaan neljään pääryhmään, jolloin puhutaan vahvoista ja heikoista anioninvaihto hartseista SAR ja WAR, sekä vahvoista ja heikoista kationinvaihto hartseista SCR ja WCR. Lisäksi voidaan puhua hartseista, joilla on kelatointiin liittyviä ominaisuuksia. Tällaisia kelatoivia hartseja voidaan käyttää heikkoina anioninvaihtimina (WAR-kelatoiva) ja lisäksi myös vahvoina ja heikkoina kationinvaihtimina (SCR- ja WCR-kelatoiva).²⁶ Alla olevassa taulukossa on yleisimpien ioninvaihtohartsiainesten luokitteluun syntyvä taulukko, jossa esitellään ioninvaihtimen tyyppi, ioninvaihtoon osallistuva funktionaalinen ryhmä, sekä kerrotaan selektiivisyydestä ja toiminnallisesta pH-alueesta.^{26,27,31,32} Taulukko 8.

Taulukko 8. Ioninvaihtohartsien luokittelu.^{26,27,31,32}

Ioninvaihtimen tyyppi	Funktionaalinen ryhmä	Selektiivisyys	Yleinen pH-alue
Vahva anioninvaihto hartsit (SAR)	Kvaternääriset amiinit:  Tyyppe 1: Tyyppe 2:	Hartsit niin vahvoja, että ei esiinny selektiivisyyttä.	10-14
Heikko anioninvaihto hartsit (WAR)	Tertiäärinen amiini:  Primäärinen amiini: 	$\text{Fe}^{2+/3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$	1-7
Vahva kationinvaihto hartsit (SCR)	Sulfonihappo: 	Hartsit niin vahvoja, että ei esiinny selektiivisyyttä.	0-14
Heikko kationinvaihto hartsit (WCR)	Karboksyylihappo: 	$\text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ti}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$	7-14
KELATOIVA hartsit Amfoteerinen-kelatoiva	Aminofosfonihappo: 	$\text{Th}^{4+} > \text{U}^{4+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Be}^{2+} > \text{harvinaiset maametallit (REE's)} > > \text{H}^+ > \text{Ag}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$	
KELATOIVA hartsit WCR-kelatoiva	Iminodietikkahappo: 	$\text{Hg}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$	
KELATOIVA hartsit WAR-kelatoiva	Pikolyyliamiini: 	$\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$	Alhainen pH.
KELATOIVA hartsit SCR-kelatoiva	Tioli: 	$\text{Hg}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$	

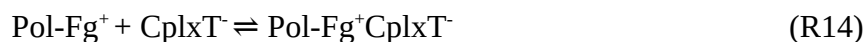
3.3.1. Anionin- ja kationinvaihto

Tavanomaiset ioninvaihtohartsit perustuvat ionin substituutio reaktioon, jossa tapahtuu ionin vaihtuminen tai korvautuminen toisella ionilla. Hartsit jaotellaan yleensä kationisiin ja anionisiin, perustuen siihen, mikä on niiden ionisoituvien ryhmien varaus. Kationisilla ioninvaihtimilla on liikkuvia kationisia ioneja, jotka ovat liittyneet funktionaaliseen anioniseen ryhmään ja ne voivat vaihtaa kationeja. Anionisilla ioninvaihtimilla on liikkuvia anionisia ioneja, jotka ovat liittyneet funktionaaliseen kationiseen ryhmään ja ne voivat näin ollen vaihtaa anioneja.²⁶

Kationisissa ioninvaihtimissa erotellaan positiivisesti varautuneita ioneja. Aluksi ioninvaihtimissa täytyy tapahtua deprotonaatio- tai dissosiaatioreaktio, jotta hartsiin muodostuu negatiivisesti varautuneita kohtia, jotka vetävät puoleensa positiivisesti varautuneita ioneja. Yleinen deprotonaatio reaktio tapahtuu reaktioyhtälön 9. mukaisesti, jonka jälkeen hartsilla on anioninen puoli vapaana ja vapaat positiivisesti varautuneet ionit voivat osallistua reaktioon, reagoimalla reaktioyhtälön 10. mukaisesti. Reaktioyhtälöissä (Pol) kuvaa vaihtimen polymeeristä tukirakennetta, (Fg) on funktionaalinen ryhmä, (H⁺) esittää liikkuvaa ionia, kun taas (T) on haluttu ionisoitu yhdiste.²⁶



Anionisissa ioninvaihtimissa erotellaan negatiivisesti varautuneita ioneja. Ensimmäisessä vaiheessa tapahtuu protonointi, jotta hartsiin muodostuu positiivisesti varautuneita kohtia. Protonoituminen voi tapahtua reaktioyhtälöiden 11 tai 12 mukaisesti, jonka jälkeen protonoituneeseen hartsiin voi kiinnittyä negatiivisesti varautunut metallikompleksi reaktioyhtälöiden 13 tai 14 mukaan. Reaktioyhtälöissä (H⁺ tai OH⁻) esittävät liikkuvia ioneja, kun taas (CplxT⁻) kuvaa haluttua metallikompleksi yhdistettä.²⁶



Hartseilla voi olla myös funktionaalisia ryhmiä suolan muodossa. Tällaiset hartsit hydrolysoituvat sen perusteella, kuinka vahvoja ja heikkoja happoja ne ovat. Ioninvaihto voi tapahtua vain tarkasti määrättyssä pH:ssa, missä tapahtuu dissosiaatiota. Hartsien ionisaatiotasapaino on näin ollen voimakkaasti pH riippuvainen.²⁶

3.3.2. Kelaatio ioninvaihto

Kelaatio ioninvaihtohartseilla on usein parempi selektiivisyys, herkkyys ja kapasiteetti verrattaessa tavanomaisiin kationin- tai anioninvaihtohartseihin. Tämän vuoksi ne soveltuvat hyvin hivenaineiden ja raskasmetalli-ionien vaihtoon. Kelaatio ioninvaihdon suuri etu on se, että sillä pystytään erottelemaan eri metalleja toisistaan, kun tavanomaisilla ioninvaihtohartseilla ei tähän pystytä.²⁷

Kelatoivat hartsit ovat polymeerejä, joissa on kovalenttisesti sitoutuneita funktionaalisia ryhmiä, jotka sisältävät yhden tai useamman luovuttaja-atomin ja voivat näin ollen muodostaa komplekseja suoraan metalli-ionien kanssa. Yleisimmissä kelatoivissa ligandeissa, funktionaalisissa ryhmissä on typeä (N), esimerkiksi amiineissa, atso-ryhmissä, amideissa ja nitrileissä. Tai happea (O) karboksyyleissä, hydroksyyleissä, fenoleissa, eettereissä tai karbonyyleissä. Rikkiä (S) voi esiintyä vastaavasti tioleissa, tiokarbamaateissa ja tioeettereissä.²⁷

Kelaatio ioninvaihdon tehokkuus perustuu siihen, että valitaan oikea kelatoiva ligandi, joka on selektiivinen halutulle ionisoidulle yhdisteelle.²⁷ Kelatoivat ligandit funktionaalisissa ryhmissä toimivat kuin emäkset, eli luovuttavat elektroneja ja metalli-ionit toimivat vastaavasti kuin happo, kun ne vastaanottavat elektroneja. Tällöin voidaan käyttää Lewisin happo-emäs teoriaa apuna ja lajitella metalli-ionit sen mukaan koviin tai pehmeisiin happoihin, jotka voidaan vaihtaa vastaavalla kovalla tai pehmeällä emäksellä. Metallisten ionien luokittelu vahvoihin ja heikkoihin happoihin ja sitä vastaavien ligandien luokittelu vahvoihin ja heikkoihin emäksiin on pyritty esittämään taulukossa 9.²⁶

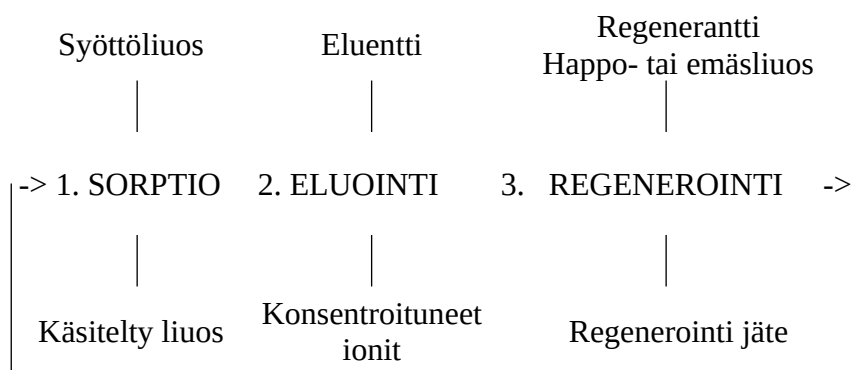
Taulukko 9. Metallisten ionien kovuuden luokittelu Lewisin happo-emäs teorian perusteella ja sitä vastaavat emäkset (elektronin luovuttajat/akseptorit).²⁶

Kovuus	Hapot	Emäkset
Kova	H^+ , Li^+ , Na^+ , Rb^+ , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , UO_2^{2+} , VO^{2+} , Ti^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , U^4 , Si^{4+} , Ti^{4+}	NH_3 , $R-NH_2$, H_2O , OH^- , O^{2-} , $R-OH$, $-COO^-$, CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , F^- , O , N , PO_4^{3-} , $-PO_3^{2-}$, $-OPO_3^{2-}$, $-PO_2^{2-}$, fosfonaatit, fosfiitit
Keskitaso tai välimaasto	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{2+} , In^{3+}	NO_2^- , SO_3^{2-} , Cl^- , SCN^- , SO_4^{2-} , aromaattinen amiini, pyridiini, aniliini
Pehmeä	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Cd^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , Au^{3+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}	CN^- , CO , S^{2-} , Te^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $R-SH$, I^- , P , R_2S , RS^- , $S=C(NH_2)_2$, PH_3

Haluttaessa vaihtaa pehmeitä ioneita suositaan ioninvaihdossa hartsia, joka sisältää pehmeitä emäksisiä ryhmiä. Vahvoja happoja vaihdettaessa tarvitaan vahvempia emäksisiä ryhmiä. Kun taas halutaan korkea selektiivisyys kahden vahvan tai kahden heikon metalli-ionin välille valitaan yleensä emäkseksi sellainen luovuttaja atomi, joka on hapetusasteeltaan samankaltainen kuin tavoitellut ionit.²⁶

3.4. Ioninvaihtoprosessi

Ioninvaihtoprosessi on syklinen prosessi ja kuvassa 10. on esitetty tyypillisen ioninvaihtoprosessin kiertokulku ja sen kolme päävaihetta, joista ensimmäinen on sorptio, toinen on eluointi ja kolmas eli viimeinen vaihe on regenerointi. Sorptiossa liuos, josta halutaan vaihtaa tiettyjä ioneja, syötetään reaktio kolonniin, jolloin ionit sitoutuvat harstiin ja vaihtimen sisältämät ionit vapautuvat liuokseen. Eluoinnissa konsentroituneet kohde-ionit poistetaan hartsista pienellä tilavuudella eluenttia. Regeneroinnissa selektiivisesti sitoutuneet ionit korvataan vähemmän selektiivisesti sitoutuneilla ioneilla. Regenerointi tarkoittaa siis vaihtimen hartsin saattamista alkuperäiseen tilaan ja se tehdään yleensä hapoilla (joilloin on ylimäärä H^+ -ioneja) tai emäksillä (joilloin on ylimäärä OH^- -ioneja).²⁷



Kuva 10. Kaaviokuva ioninvaihtoprosessin kiertokulusta.²⁷

Käytettäessä hartsimaisia ioninvaihtimia prosessi tapahtuu, joko eräkohtaisesti sekoitettavassa tankissa tai jatkuvatoimisesti erilaisin kolonnimenetelmin. Eräkohtaista ioninvaihtoa käytetään usein ainoastaan laboratoriossa, koska eräkäsittelyn takia se ei sovellu kovin hyvin teollisiin sovelluksiin. Kolonnimenetelmät voidaan jaotella kolmeen eri menetelmään, jotka ovat leijukerroskolonni, liikkuvapetikolonni ja kiintopetikolonni menetelmät. Kiintopetikolonni on käytetyin menetelmä teollisissa sovellutuksissa. Kolonnimenetelmällä saadaan korkea selektiivisyys, jota voidaan parantaa useamman kolonnin liittämällä yhteen sarjaksi. Kolonnit voivat toimia alavirtauksella, ylösvirtauksella tai vastavirtauksella. Yleisimmät kolonnipedit toimivat alavirtauksella, jossa syöttö ja regeneroitavat helmet kulkevat alas hartsipedin läpi.

Ylösvirtauksessa syöttö ja helmet nostetaan hartsipedin lävitse. Vastavirtauksessa syöttö virtaa alaspäin ja regeneraatti virtaa alhaalta ylöspäin.²⁷

3.5. Ioninvaihdon teollinen käyttö

Ioninvaihtoprosessit jaotellaan usein sen perusteella, mitä niillä pyritään toiminnallisesti saavuttamaan. Yleisin ioninvaihtoprosessi liittyy puhdistamiseen ja epätoivottujen ionien poistamiseen. Tällaisia prosesseja ovat vedenpuhdistus ja monet jätevesien käsittelyprosessit. Ioninvaihtoa voidaan käyttää myös hyödyllisten yhdisteiden talteenottoon. Tällaisia sovelluksia käytetään paljon erilaisissa hydrometallurgisissa sovellutuksissa, joissa arvokkaita metalleja pyritään ottamaan talteen ja lääkeaineiden jalostuksessa, jossa taas talteen otetaan esimerkiksi proteiineja tai entsyymejä. Ioninvaihtoa voidaan käyttää myös kemiallisessa analyysissä. Tätä käytetään hyödyksi ioninvaihtokromatografiassa, jossa ioninvaihdolla pystytään erottamaan erilaisia yhdisteitä toisistaan.^{25,27} Ioninvaihtokolonnit voivat olla kooltaan hyvin erilaisia,³³ jota on pyritty kuvaamaan taulukossa 8.

Taulukko 8. Erilaisia ioninvaihtokolonneja.³³



Laboratoriossa käytetään lasipylväitä hartsin testaukseen tai laadunvalvontaan.³³



Pienemmät pylväät/säiliöt valmistetaan yleensä lasikuituvahvisteisesta muovista.³³



Teollisuudessa säiliöt valmistetaan teräksestä ja niiden sisällä on kovakumipinnoite.³³



Elintarviketeollisuudessa kolonnit valmistetaan usein ruostumattomasta teräksestä.³³

3.6. Fosforihapon puhdistus ioninvaihdolla

Kadmiumin ja uraanin poistamiseen fosforihaposta on olemassa useita eri menetelmiä.^{34,35} Ioninvaihdon lisäksi märkäprosessilla tuotettua fosforihappoa on puhdistettu ainakin neste-nesteuutolla, adsorptiolla, saostamalla, flotaatiolla ja erilaisilla membraaniteknologioilla.⁵ Eri menetelmissä ioninvaihto on myös usein yhdistetty neste-nesteuuttoon.³⁵ Tämä johtuu pääasiassa siitä, että neste-nesteuutto on laajemmin käytetty menetelmä ja sen etuna on yksinkertainen tekniikka.⁵

Ioninvaihtotekniikan etuina voidaan kuitenkin pitää sitä, että se soveltuu hyvin alhaisille pitoisuuksille (<500 mg/l). Lisäksi menetelmä soveltuu raskasmetallien poistoon ja siitä pystytään saamaan myös hyvin selektiivinen juuri tietyille metalleille. Menetelmän etuina on myös suuret käsittely kapasiteetit ja nopea kinetiikka. Ioninvaihto ei myöskään tarvitse prosessinaikaista pH:n säätelyä ja siinä käytettävät reagenssit ovat usein ympäristöystävällisempiä kuin esimerkiksi neste-nesteuutossa. Prosessi on myös helppo automatisoida.^{35,5} Ioninvaihtotekniikan haittoina voidaan pitää sitä, että hartsit eivät ole jatkuvasti regeneroitavissa ja tästä aiheutuu korkeita kustannuksia. Lisäksi ioninvaihdossa tapahtuvasta kemiallisesta reaktiosta voi joissain tapauksissa muodostua uusia haitallisia aineita taikka epäpuhtauksia.⁵

3.6.1. Kadmiumin ioninvaihto

Kadmiumin poistamiseksi fosforihaposta ioninvaihdolla on kokeiltu ainakin makrohuokoista sulfonihapporyhmiä sisältävää Duolite C264 hartsia, jolla saavutettiin 98,28 % poistotehokkuus kadmiumille. Kelatoivia ioninvaihtohartseja, joissa on fosfonihapporyhmiä, sulfonihapporyhmiä, sekä geminaalisia difosfonihapporyhmiä on myös kokeiltu. Fosfonihapporyhmiä on Diaion CRP200 ja RSPO-hartseilla, kun taas Diphonix, sisältää sulfonihapporyhmiä, sekä geminaalisia difosfonihapporyhmiä, Actinide-CU on vastaavasti liuotinta sisältävä hartsi. Edellä mainittujen heikkojen kelatoivien hartsi huonopuoli on, että ne eivät toimi kovin hyvin happamissa liuoksissa. Tämän vuoksi vahva kationinvaihto hartsi Dowex 50W(X8), jossa on sulfonihapporyhmiä, toimii paremmin, kuin kyseiset kelatoivat hartsit. Dowex hartsin kadmiumin poisto kapasiteetti ylty eri pitoisilla liuoksilla noin 8-28 mg/g hartsia.^{5,34} Rautaa kadmiumia ja uraania on poistettu fosforihaposta myös Amberjet 1200 H hartilla, jossa on sulfonaattisia funktionaalisia ryhmiä. Tällöin sorptiotehokkuudet raudalle, kadmiumille ja uraanille olivat noin 8,3%, 63,9 % ja 83,2 %.³⁶ Taulukkoon 10. on koottu osa kadmiumin adsorptioon käytetyistä hartseista, hartsin tyyppi ja niissä vaikuttavat funktionaaliset ryhmät.^{5,34,36}

Taulukko 10. Kadmiumin adsorptioon aiemmin käytettyjä hartseja.^{5,34,36}

Hartsin nimi	Hartsin tyyppi	Muoto	Funktionaalinen ryhmä
Duolite C-264	Vahva kationinvaihdin	H ⁺	Sulfonihappo
DOWEX 50 W(X8)	Vahva kationinvaihdin	H ⁺	Sulfonihappo
Amberjet 1200H	Vahva kationinvaihdin	H ⁺	Sulfonaatti
Diphonix	Kelatoiva	H ⁺	Sulfonihappo ja geminaalisesti substituoitu difosfonihappo
Diaion CRP200	Kelatoiva	H ⁺ /Na ⁺	Fosfonihappo
RSPO	Kelatoiva	H ⁺ /Na ⁺	Fosfonihappo

3.6.2. Uraanin ioninvaihto

Uraania on kaupallisesti pystytty talteenottamaan ioninvaihdolla jo 1950-luvulta asti, käyttämällä esimerkiksi (FBIX) kiintopeti-, puolijatkuvaa- ja (RIP) resin-in-pulp-menetelmää. Joskus käytetty ioninvaihtomenetelmä on yhdistetty myös neste-nesteuuttoon.³⁵ Kaksi varhaisinta ja yleisimpää käytössä ollutta tekniikkaa perustuu kationisiin ioninvaihtimia, joista toisessa on käytetty neste-nesteuutossa käytettyä D₂EHPA-TOPO:lla kyllästettyä hartseja ja toisessa makrohuokoista aminofosfaattiryhmiä sisältävää Duolite ES-467 hartseja.³⁷ Uraanin ja kadmiumin poistamista määstä fosforihaposta on tutkittu myös yhdistelmätekniikalla, jossa uraanipitoisuus oli alussa 200 mg/l ja kadmiumpitoisuus 50 mg/l. Aluksi poistettiin uraani Purolite S940 hartseilla, jossa aminofosforihappo toimii funktionaalisenä ryhmänä. Tämän jälkeen poistettiin kadmium ei-dispersiivisellä nesteuutolla (NDSX). Lopulliseksi fosforihapon uraani- ja kadmiumpitoisuuksi saatiin molemmille alle 2 mg/l.³⁸ Uraanin(IV) talteenottoprosesseja kutsutaan myös Minemet Recherche-prosessiksi ja Israeli-prosessiksi. Minemet Recherche-prosessi käyttää Duolite C467 hartseja, kun taas Israeli-prosessi käyttää jo edellä mainittua Duolite ES-467 hartseja. Urtek on myös kehittänyt uutta ioninvaihtoon perustuvaa prosessia, jossa käytetään alussa ultrasuodattavia membraaneja, jotka lisäävät uraanin pitoisuutta määräsäfosforihapossa. Lisäksi rauta saostetaan ammoniakilla ennen uraanin poistamista ioninvaihdolla.³⁹ Tutkittaessa makrohuokoisia kationinvaihtohartseja saatiin tulokseksi, että maksimi adsorption kapasiteetti uraanille saavutettiin seuraavassa järjestyksessä: MTC9570-hartsi, jossa fosfonihappo ja sulfonihappo ryhmiä > MTC9500-hartsi, jossa aminofosfonihapporyhmiä ja > MTC600H-hartsi, jossa sulfonihapporyhmiä.⁴⁰ Taulukkoon 11. on koottu osa uraanin adsorptioon käytetyistä hartseista, hartsin tyyppi ja niissä vaikuttavat funktionaaliset ryhmät.^{36,40,41,42}

Taulukko 11. Uraanin adsorptioon aiemmin käytettyjä hartseja.^{36,40,41,42}

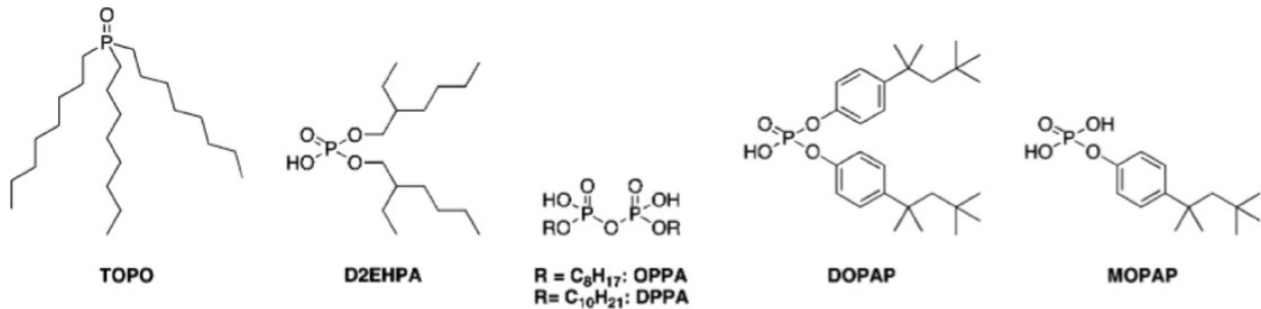
Hartsin nimi	Hartsin tyyppi	Muoto	Funktionaalinen ryhmä
Amberjet 1600H	Vahva kationinvaihdin	H ⁺	Sulfonihappo
Amberjet 1200H	Vahva kationinvaihdin	H ⁺	Sulfonaatti
DOWEX Marathon C	Vahva kationinvaihdin	H ⁺	Sulfonihappo
PPC100H	Vahva kationinvaihdin	Na ⁺	Sulfonihappo
Purolite MTC1600H	Vahva kationinvaihdin	H ⁺	Sulfonihappo
Purolite MTS9500	Kelatoiva	Na ⁺	Aminofosfonihappo
Purolite MTS9570	Kelatoiva	H ⁺	Fosfoni- ja sulfonihappo
Purolite S940	Kelatoiva	Na ⁺	Aminofosfonihappo
Purolite S950	Kelatoiva	Na ⁺	Aminofosfonihappo
Duolite C-467	Kelatoiva	Na ⁺	Hydroksyylidifosfoni-ryhmä
Duolite ES-467	Kelatoiva	Na ⁺	Aminofosfonihappo
Puromet MTA5012	Vahva anioninvaihdin	Cl ⁻	Tyyppin 1. kvaternäärinen amiini
MTA8000PPSO4	Vahva anioninvaihdin	SO ₄ ²⁻	Kvaternäärinen amiini
Purolite A500	Vahva anioninvaihdin	Cl ⁻	Tyyppin 1. kvaternäärinen amiini

4 MUUT VAIHTOEHTOISET PUHDISTUSTEKNIIKAT

4.1. Neste-nesteutto

Neste-nesteutto eli liotinuutto on vaihtoehtoisista puhdistustekniikoista yleisesti käytetyin tekniikka puhdistaa fosforihappoa. Tekniikka on kuitenkin haastava teollisessa mittakaavassa, koska märkäprosessilla tuotettu fosforihappo sisältää runsaasti orgaanista-ainesta. Liotinuuttoa rajoittaa uuttamiseen käytettävien reagenssien korkea hinta, uuttoaineen mahdollinen dispersio, liotintin häviöt ja syntyvä orgaaninen liotinjäte, lisäksi liotinuuton tasapaino riippuu suuresti käytetystä pH:sta.^{5,35}

Uraanin uuttamiseksi on olemassa kolme yleistä neste-nesteuuttoprosessia. Nämä prosessit ovat D₂EHPA/TOPO, OPAP ja OPPA.^{37,39} Kuvassa 11. on esitetty eri prosesseissa käytettävien liuotinten kemiallista rakennetta.³⁹



Kuva 11. Liuotinuutto prosesseissa OPAP, OPPA ja D₂EHPA/TOPO käytettävien liuotinten kemialliset rakenteet.³⁹

Kadmiumin uuttamiseksi on käytetty liuottimena ainakin bis-(2,4,4-trimetyylipentyyli)monotiofosfiinihappoa (Cyanex 302) ja trioktyyliamiinia (Alamine 336), jotka on laimennettu kerosiiniin ja di(2-etyyliheksyyli)ditiiofosforihappoa (D₂EHDTPA) laimennettuna dodekaaniin.^{5,43,44}

4.2. Saostaminen, suodatus ja flotaatio

Saostaminen on yksi varhaisimmista erotusmenetelmistä.^{5,45} Saostuneiden raskasmetallien erotus voidaan tehdä useilla eri menetelmillä, joista tunnetuimmat ovat suodatus ja mahdollisesti myös flotaatio, jossa raskasmetallit vaahdotetaan pintaan kellumaan.⁴⁶

Saostustekniikan etuja on, että sitä voidaan käyttää korkeissa fosforihappo pitoisuuksissa (52 % P₂O₅), kuin myös alhaisissa fosforihappo pitoisuuksissa (30% P₂O₅). Muita merkittäviä etuja on, että tekniikka mahdollistaa selektiivisen metallin poiston ja reaktionopeudet ovat suhteellisen nopeita.⁴⁷

Uraani voidaan saostaa esimerkiksi rautajauhetta ja ammoniumfluoridia apuna käyttäen, jolloin se saostuu ammoniumrautafosfaattihydraatti-saostuman mukana.⁴⁷ Kadmiumille käytetyin saostusmenetelmä on kadmiumsulfidiksi saostaminen esimerkiksi rikkivedyllä tai jollain liukoisella sulfidisuolalla.^{46,48,49}

Metalli-ionit voidaan poistaa nestemäisistä yhdisteistä erilaisin flotaatioprosessein esimerkiksi liuennon ilman kelluntaa (dissolved air flotation, DAF) vaahto flotaatiota, ioninista flotaatiota, saostus flotaatiota ja adsorboivaa kolloidiflotaatiota apuna käyttäen.⁵

Ksantaani on yleinen reagenssi, mitä käytetään raskasmetallien vaahdottamisessa, koska sillä on hydrofobisia ominaisuuksia. Raskasmetallien ja etenkin kadmiumin vaahdottamiseen käytettyjä ksantaaneja ovat esimerkiksi kaliumheksyyliksantaani, kaliumamyyliksantaani ja natriumisobutyliksantaani.⁴⁶ Kadmium voidaan poistaa myös käyttämällä natriumdietyyliditioposfaattia, joka muodostaa kompleksin kadmiumin kanssa. Jälkimmäisessä tapauksessa kolmiarvoisen raudan vähentäminen lisää kadmiumin poistotehoa merkittävästi.⁵

Vaahdotus fraktioinnilla käytettäessä pinta-aktiivisena aineena natriumlauryylisulfaattia (SDS) on onnistuttu poistamaan esikäsitellystä ja laimeasta fosforihaposta noin 95 % jäännös metalleista. Hivenaineista kadmium saatiin poistettua 100 %:sti, kun menetelmä suoritettiin kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa kadmiumin poisto tehokkuus ylsi noin 60 %:iin.⁵⁰

4.3. Adsorptio

Epäorgaanisia epäpuhtauksia on poistettu adsorption avulla useista erilaisista nestemäisistä liuoksista käyttäen apuna aktiivihiiltä.⁵

Kadmiumin poistamiseksi fosforihaposta on kokeiltu aktiivihiilen lisäksi myös kaoliniittia, K10 montmorilloniittia ja bentoniittia.^{5,51} Kaoliniittia, K10 montmorilloniittia ja aktiivihiiltä verrattaessa paras kadmiumin poistuminen saavutettiin K10 montmorilloniitilla, joka oli modifioitu EDTA-liuoksella. Tällöin kadmiumia poistui lähes 80 % alkuperäisestä määrästä.⁵¹

Uraanin poistamiseksi on kokeiltu ainakin piidioksidia⁵² ja mureksivahvistettua aktivoitua bentoniittia⁵³. Piidioksidia käytettäessä uraanin alkupitoisuus oli 20 ppm:ää, josta saatiin poistettua noin 75 % käytettäessä adsorbenttina 200 g/l valkoista piidioksidia. Mureksivahvistetulla bentoniittia käyttämällä optimiolosuhteissa adsorption kapasiteetiksi saatiin, että uranyyli-ioneja poistui 155 mg/g adsorboivaa ainetta ja vastaavasti kadmium-ioneja poistui 143 mg/g mureksivahvistettua bentoniittia.^{52,53}

Adsorption parantamiseksi erilaisia savimateriaaleja voidaan myös muokata lisäämällä niihin esimerkiksi EDTA:ta tai rautaoksidia,⁵¹ kun taas aktiivihiilen adsorptiokykyä on pyritty parantamaan modifioimalla aktiivihiiltä natriumdodekyylisulfonaatilla (SDS:llä) ja natriumdietyyliditiokarbamaatilla (SDDC:llä).⁵⁴

4.4. Membraaniteknologiat

Kadmiumia on pystytty poistamaan fosforihaposta käänteisosmoosilla ja nanosuodattamalla. Käänteisosmoosi toimi hyvin fosforihapon pitoisuuden ollessa alle 2 mol/l, kun taas nanosuodatus onnistui, jopa 8 mol/l pitoisuuteen asti.^{55,56} Nanosuodatusta voidaan käyttää esipuhdistusvaiheessa, jossa fosforihaposta (25 % P_2O_5) poistetaan epäpuhtaudet modifioidulla nanosuodatus kalvolla, jonka jälkeen fosforihappo konsentroidaan haluttuun pitoisuuteen (54 % P_2O_5) haihduttamalla. Edellä mainitulla tavalla on pystytty vähentämään fosforihapon kadmiumpitoisuutta 94,8 % ja konsentroidaessa happoa kadmium pitoisuus nousi vain 2.00 ppm asti.⁵⁸

Perinteisten kalvomaisten membraanien lisäksi on olemassa myös erilaisia nestemäisiä membraaneja, kuten BLM (bulk liquid membrane), SLM (supported liquid membrane), PIM (polymer inclusion membrane) ja ELM tai LEM (emulsion liquid membrane/liquid emulsion membrane).^{57,56} Uraania on pystytty erottelemaan käyttämällä hyödyksi emulsioon perustuvaa nestemäistä membraaniteknologiaa (ELM/LEM). ELM-teknologialla saavutettu uraanin poistoteho oli 78 %, kun P_2O_5 -pitoisuus oli 20 prosenttia, mutta P_2O_5 -pitoisuuden noustessa 45 prosenttiin, poistoteho oli vain 70 %.⁵⁸ Kadmiumia on vastaavasti pystytty erottelemaan PIM-teknologialla.^{57,59}

KOKEELLINEN OSA

5 TYÖN TAUSTA JA TAVOITTEET

Pro gradu -tutkielman aihe valikoitui sillä perusteella, että sitä oli aiemmin aloitettu alustavasti tutkimaan Jyväskylän yliopistossa ja lisäksi, koska hyvinkin pienet kadmium ja uraani pitoisuudet voivat aiheuttaa ongelmia lannoitetuotannossa. Tämän vuoksi epäpuhtaudet halutaan pystyä erottamaan fosforihappopitoisista liuoksista. Työn tuloksille on mitä luultavammin olemassa tulevaisuudessa käyttöä, koska puhtaat fosfaattimineraalit ehtyvät ja tämän jälkeen on alettava ottamaan käyttöön epäpuhtaampia fosfaattimineraaleja, jotka voivat sisältää edellä mainittuja epäpuhtauksia.

Työn pääasiallisena tavoitteena oli saavuttaa sellainen menetelmä, jolla saataisiin kadmium ja uraani tehokkaasti poistettua fosforihaposta. Toisena tavoitteena oli tutkia, että pystytäänkö jo käytettyjä ioninvaihtomateriaaleja käyttämään uudelleen. Ioninvaihtomateriaalit ovat melko kalliita ja niiden uudelleen käyttö olisi näin ollen taloudellisesti kannattavaa.

6 TYÖSSÄ KÄYTETYT LAITTEISTOT JA REAGENSIT

Työssä käytettiin näytteiden sekoittamiseen pääasiallisesti Velp Scientifican monipaikkaista sekoituslaitteistoa, paitsi lämpötilan vaikutusta testattaessa, jolloin käytössä oli lämmitettävä magneettisekoittaja Variomag Monotherm. Uraanin ja kadmiumin pitoisuudet määritettiin Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen ICP-OES-laitteistolla, joka on siis induktiivisesti kytketty plasma - optinen emissiospektrometri. Työssä käytetty ICP-OES-laitteisto oli Perkin Elmer Optima8300. Mittausparametreinä käytettiin alla olevassa taulukossa 12. olevia asetuksia.

Taulukko 12. ICP-OES-laitteen mittausparametrit

RF-teho	1500 W
Plasmakaasun (Argon) virtausnopeus	8 l/min
Apukaasun virtausnopeus	0,2 l/min
Sumutinkaasun virtausnopeus	0,6 l/min
Näytteen virtausnopeus	1,5 ml/min
Uraanin mittausaallonpituudet (aksiaalinen mittaus)	358,958 λ ja 367,007 λ
Kadmiumin mittausaallonpituudet (aksiaalinen mittaus)	214,440 λ ja 228,802 λ

Työssä käytettävien liuosten laimentamiseen käytettiin ultrapuhdasta vettä, joka tuotettiin ELGA PURELAB Ultra-laitteella. Kaikki muut työssä käytetyt reagenssit puhtauksineen ja pitoisuuksineen on esitetty taulukossa 13. ja ioninvaihtohartsit vastaavasti taulukossa 14.

Taulukko 13. Käytetyt reagenssit

Reagenssi	Puhtaus/molaaisuus/pitoisuus	Valmistaja
Typpihappo (HNO ₃)	≤ 65% (14 M)	
Vetykloridi (HCl)	≤ 37% (12 M)	
Fosforihappo (H ₃ PO ₄)	Analyysipuhdas (for analysis) 85 %	Merck
Kadmiumin standardiliuos	Puhdas (Pure) 1000 µg/ml (Cd), 2 % HNO ₃	Perkin Elmer
Uraanin standardiliuos	Erittäin puhdas (Pure plus) 1000 µg/ml (U), 2 % HNO ₃	Perkin Elmer

Taulukko 14. Käytetyt ioninvaihtohartsit

Ioninvaihtohartsi (kationin muoto)	Valmistaja
Lewatit ® TP 260 (Dinatrium muoto)	Sigma-Aldrich
Chelex ® 100 (Natrium muoto)	Sigma-Aldrich
AmberChrom ® (Vety muoto) (Entinen Dowex ® 50wx2)	Sigma-Aldrich
Lewatit ® TP 207 (Natrium muoto)	Sigma-Aldrich
Dowex ® 50W X8 (Vety muoto)	Sigma-Aldrich

7 TYÖN SUORITUS JA TULOKSET

7.1. Käytetty menetelmä

Hartsin testaukseen käytettiin menetelmää, jossa pientä määrää hartsia sekoitettiin kadmiumia ja uraania sisältävän fosforihappoliuoksen kanssa dekantterissa. Kokeet suoritettiin dekantterilaseissa, jossa oli 8 ml tunnettua fosforihappoliuosta ja 50 mg tutkittavaa hartsia, sekä magneettisekoittimen sekoitusmagneetti. Kaikille kokeille tehtiin kaksi rinnakkaisnäytettä. Kontaktiaikana käytettiin aluksi kahta tuntia, jonka jälkeen näyte joko suodatettiin (kaikki muut hartsit) Whatmanin hitaan suodatinpaperi 42:n läpi tai vaihtoehtoisesti hartsin (Lewatit ® TP 260) pinnalta pipetoitiin pinnalta kirkasta nestettä analysoitavaksi. Kontaktiajan jälkeen suodatetut lopulliset näytteet, josta epäpuhtauksia oli tarttunut hartsiin ja alkuperäinen fosforihappoliuos, joka sisälsi 10 mg/l kadmiumia ja uraania, mitattiin ICP-OES-laitteella. Mittaustuloksista voitiin laskea kuinka paljon hartsilla oli saatu eroteltua epäpuhtauksia. Eli mikä oli kyseisten aineiden saantoprosentti käyttäen

alla olevaa yhtälöä 1. Missä C_0 on yhtä kuin alkuperäisen nollanäytteen pitoisuus ja C_e vastaavasti lopullisen näytteen pitoisuus.

$$\text{saantoprosentti} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100\% \quad 1$$

Lopuksi testattiin toimivilla hartseilla menetelmän muuttujat, jotka olivat fosforihapon vahvuuden vaikutus, ajan vaikutus, lämpötilan vaikutus ja sekoituksen voimakkuuden vaikutus. Kaikki testit tehtiin samalla magneettisekoittimella, lukuun ottamatta lämpötilan testausta, joka tehtiin lämmitettävällä sekoittimella. Kuvassa 12. näkyy laitteistojen erilaisuus. Vasemmalla puolella on normaalikokeiden tekemiseen tarkoitettu laitteisto ja oikealla lämmityksen testaukseen käytetty koejärjestely.



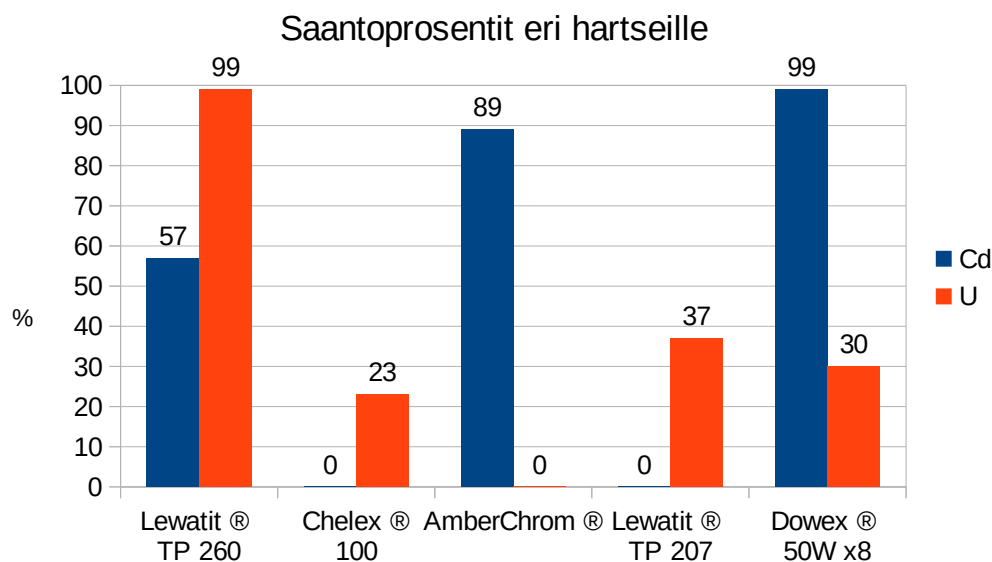
Kuva 12. Normaalikokeiden magneettisekoitus ja lämpötilakokeen magneettisekoitin ja kattila.

7.2. Sopivan hartsin valitseminen

Alustavasti tutkittiin viittä erilaista ioninvaihtohartsia, jotta tiedettäisiin mitkä toimivat parhaiten kadmiumin ja uraanin erottamiseen fosforihaposta. Tutkittavat ioninvaihtohartsit olivat kaikki Sigma-Aldrichin valmistamia ja ne olivat nimeltään Lewatit[®] TP 260, Chelex[®] 100, Amberchrom[®], Lewatit[®] TP 207 ja Dowex[®] 50W X8.

Alustavat tutkimukset tehtiin Merckin valmistamalla fosforihapolla, joka laimennettiin niin, että sen väkevyydeksi saatiin 0,85 % ja johon oli lisätty tunnettu määrä kadmiumia ja uraania niitä sisältävistä standardiliuoksista. Standardeja lisättiin niin, että kadmiumin ja uraanin lopulliset pitoisuudet olivat 10 mg/l. Tästä liuoksesta erotettiin kadmium ja uraani käyttämällä aiemmin mainittua menetelmää.

Alustavien tutkimusten jälkeen jatkettiin tutkimuksia sellaisilla hartseilla, jotka toimivat parhaiten ja joiden oletettiin toimivan myös väkevimmässä happopitoisuuksissa. Alustavista tutkimuksista pääsi jatkoon kolme hartsia, jotka olivat Lewatit® TP 260, Amberchrom® ja Dowex® 50W X8. Lewatit pääsi jatkoon, koska sillä saavutettiin paras saanto uraanille, kun taas Amberchrom ja Dowex toimivat paremmin kadmiumille. Alustavista tutkimuksista saavutetut saantoprosentit eri hartseille näkyvät kuvasta 13. Tarkemmat tulokset sopivan hartsin valitsemisesta löytyvät liitteestä 1.



Kuva 13. Kadmiumin ja uraanin saantoprosentit 0,85 %:sta fosforihaposta (1/100 laimennus), eri ioninvaihtimilla testattuna. Kontaktiaika oli 2 tuntia.

7.3. Fosforihapon vahvuuden vaikutus ioninvaihtoon

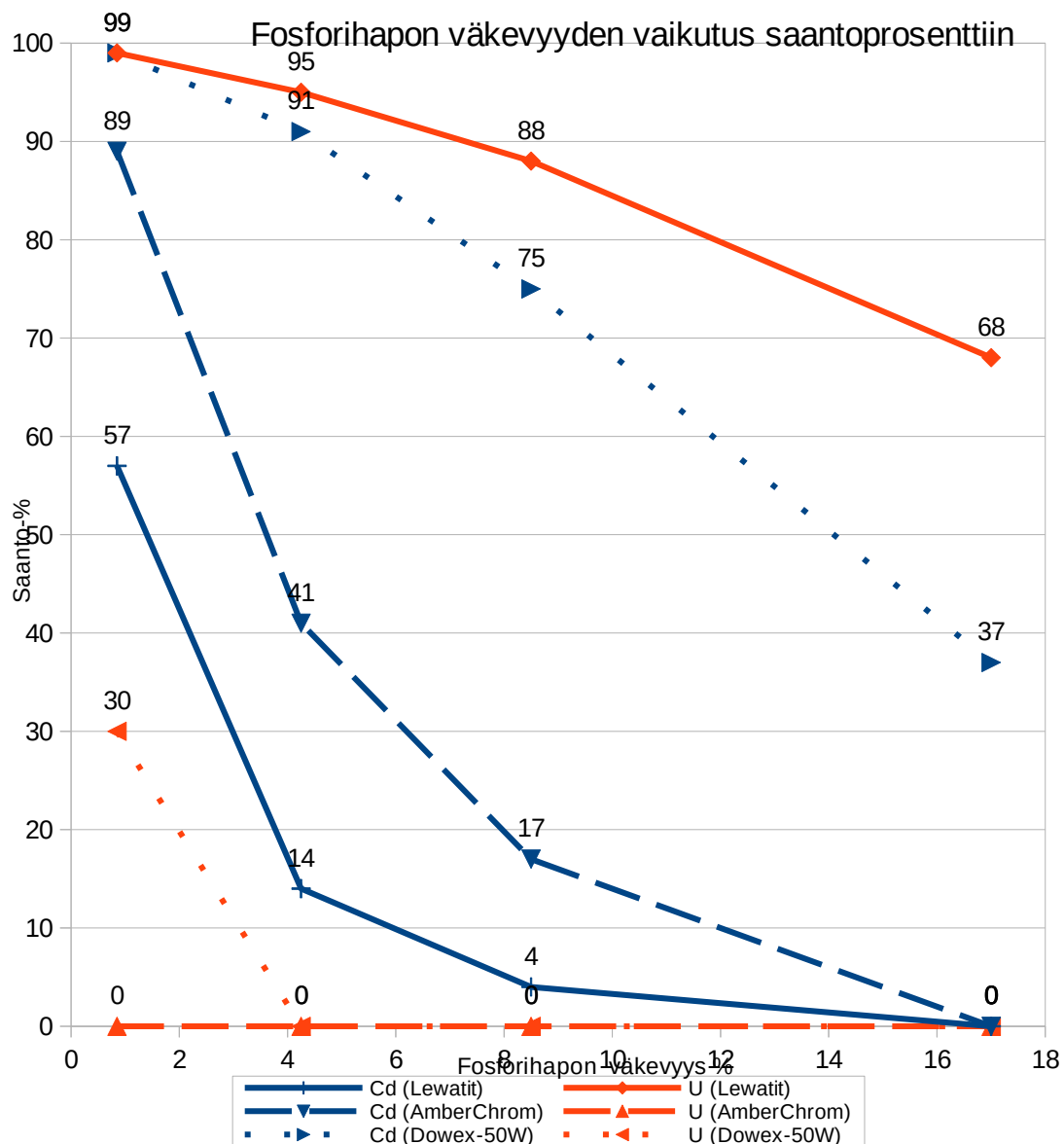
Ensimmäisen testin jälkeen haluttiin tutkia fosforihapon väkevyyden vaikutusta ioninvaihtohartsin toimivuuteen. Tämän testin tavoite oli siis saada selville mikä olisi väkevin mahdollinen pitoisuus, missä kadmiumin ja uraanin erottuminen olisi vielä tehokasta ja toimivatko kyseiset kolme hartsia myös väkevissä fosforihappo pitoisuuksissa.

Väkevyyden testaamiseksi valmistettiin fosforihappoliuoksesta 1/20 laimennus, 1/10 laimennus ja 1/5 laimennus, joissa kaikissa oli lisäksi 10 mg/l kadmiumia ja uraania. Näin saatiin fosforihappoliuokset, jotka sisälsivät 4,25 %; 8,5 % ja 17 % fosforihappoa.

Tämän jälkeen tehtiin testit niin kuin aiemmin on kuvattu käyttäen aikana kahta tuntia. Suodatetut/pipetoidut näytteet, sekä eri väkevyyset alkuperäiset näytteet mitattiin ICP-OES:lla ja laskettiin saantoprosentit kadmiumille ja uraanille eri hartseille eri fosforihappo väkevyyksissä.

Tulokseksi saatiin, että jo seuraavaksi laimeimmassa fosforihapossa eli 4,25 % fosforihapossa ei toiminut enää kuin kaksi hartsia. Lewatit® TP 260 -hartsin saanto oli 95 % ja Dowex® 50W X8 -

hartsin saanto oli 91 %. Mutta Amberchrom ® -hartsilla saanto jäi alle 50 %:iin. Tämän vuoksi Amberchrom ® -hartsilla ei kannattanut tehdä enempää testejä vaan jatkossa keskityttiin kahteen toimivampaan hartsiin. Väkevyys testeistä saatiin myös selville, että kaksi toimivampaa hartsia toimi suhteellisen hyvin myös väkevämmässä 8,5 % fosforihapossa, mutta 17 % fosforihapossa nekin eivät toimineet enää kovin hyvin. Lisäksi 1/5 laimennettu fosforihappo oli vaikeasti analysoitavissa ICP-OES:illa ja vaati jatkolaimennuksen. Näistä syistä johtuen päätettiin siis jatkaa seuraaviin testeihin valitsemalla niihin 1/10 laimennettu fosforihappoliuos eli 8,5 % fosforihappo. Fosforihapon väkevyyden vaikutus saantoprosentteihin näkyy kuvasta 14, johon on myös lisätty 1/100 laimennus, joka saatiin erilaisia ioninvaihtimia testattaessa. Tarkemmat tulokset fosforihapon vahvuuden vaikutuksesta löytyvät liitteestä 2.

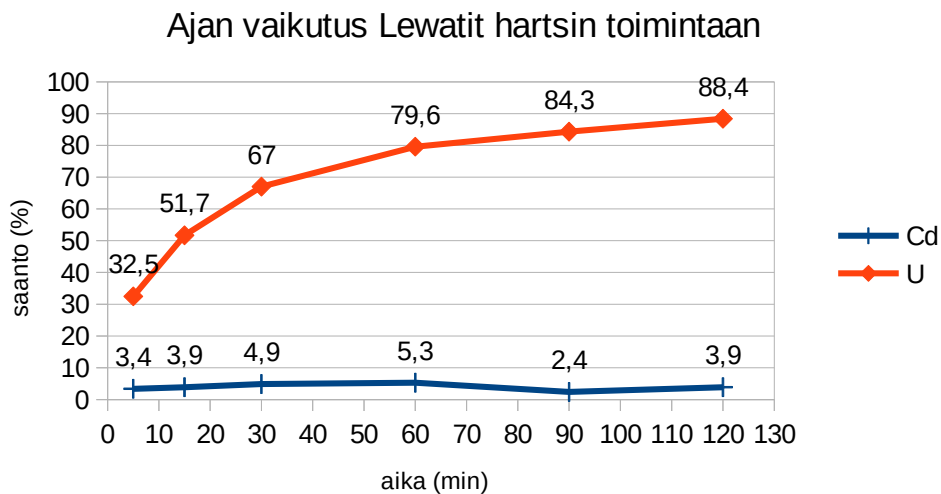


Kuva 14. Kadmiumin ja uraanin saantoprosentin muutos fosforihapon väkevyyttä lisättäessä. Testatut fosforihappo väkevyydet olivat (1/100 laimennus) 0,85 %, (1/20 laimennus) 4,25 %, (1/10 laimennus) 8,5 % ja (1/5 laimennus) 17 % . Kontaktiaika oli 2 h.

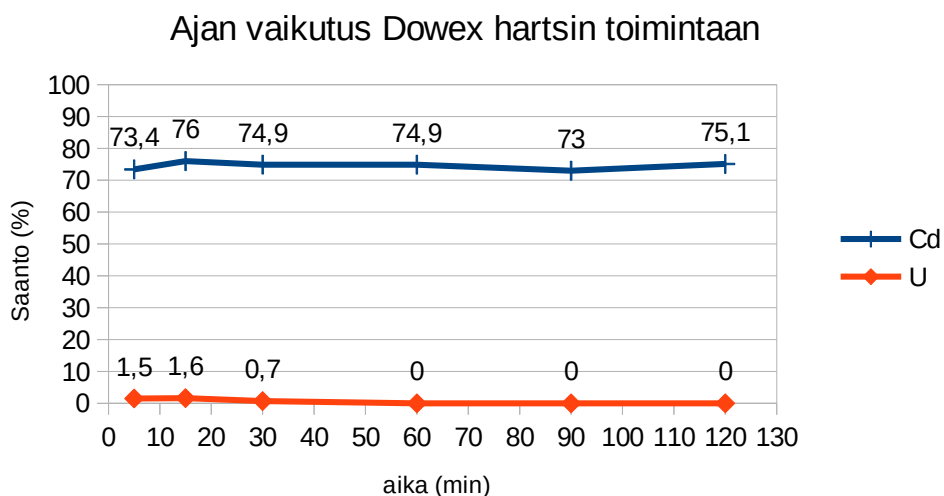
7.4. Kontaktiajan vaikutus ioninvaihtoon

Kontaktiaikaa tutkittaessa testit tehtiin käyttäen fosforihappo väkevyytenä 1/10 laimennettua fosforihappoa. Kaikki saman hartsin kymmenen näytettä laitettiin testiin samanaikaisesti ja otettiin pois eri aikoina, jotka olivat 5, 15, 30, 60 ja 90 minuuttia. Lopuksi mitattiin suodatetut/pipetoidut näytteet, sekä alkuperäiset näytteet ICP-OES:lla ja laskettiin saantoprosentit kadmiumille ja uraanille eri hartseille eri kontaktiajoilla.

Tulokseksi saatiin, että Lewatit hartilla ajalla on suuri merkitys tulokseen (kuva 15.), kun taas Dowex hartsi toimii hyvin myös lyhyemmillä kontaktiajoilla (kuva 16.). Aiemmasta vaiheesta oltiin lisäksi saatu 120 minuutin kontaktiajan tulos, mikä näkyy myös kuvissa. Tarkemmat tulokset kontaktiajan vaikutuksesta ioninvaihtoon löytyvät liitteestä 3.



Kuva 15. Kontaktiajan vaikutus Lewatit hartsin toimintaan.



Kuva 16. Kontaktiajan vaikutus Dowex hartsin toimintaan.

Seuraaviin testeihin valittiin sellaiset ajat molemmilta hartseilta, joissa erotuskyky oli hyvä. Dowex hartsilla päädyttiin parhaaseen aikaan, joka oli 15 minuuttia, mutta Lewatit hartsilla valittiin alhaisempi 60 minuutin aika, koska jo siinä ajassa saantoprosentti oli lähellä 80 %, jota voidaan pitää hyvänä tuloksena.

7.5. Lämpötilan vaikutus ioninvaihtoon

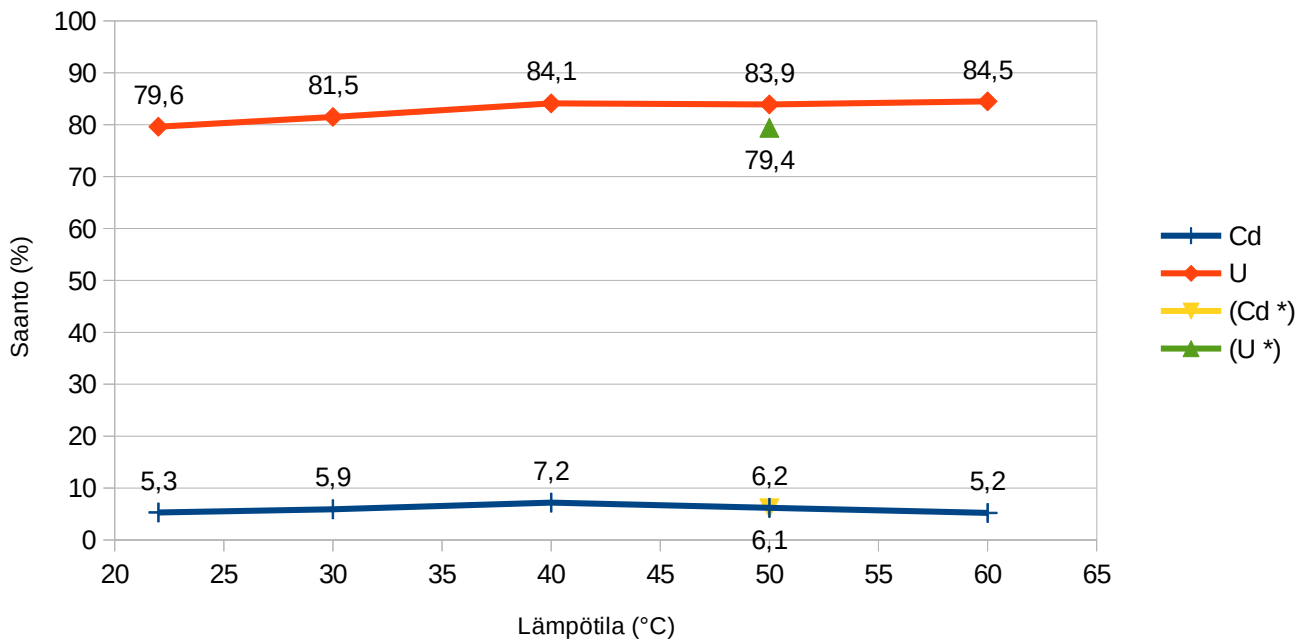
Lämpötilan vaikutusta tutkittaessa testit tehtiin käyttäen fosforihapon väkevyytenä 1/10 laimennettua fosforihappoa. Aikana käytettiin Dowex hartsille 15 minuuttia ja Lewatit hartsille 60 minuuttia. Testattavat lämpötilat olivat 30, 40, 50 ja 60 °C-astetta. Testaus tehtiin kattilassa, jossa oli vesihaude ja lämpötila säädettiin oikeaksi ennen testin tekemistä. Sekoittaminen oli välillä haastavaa, koska magneettisauvat eivät tahtoneet aina pyöriä kovin hyvin kattilassa mikä näkyy muutaman kokeen epäonnistumisena ja sillä olikin suuri vaikutus tuloksiin. Testien jälkeen mitattiin suodatetut/pipetoidut näytteet, sekä alkuperäiset näytteet ICP-OES:lla ja laskettiin saantoprosentit kadmiumille ja uraanille eri hartseille eri lämpötiloissa.

Tulokseksi saatiin, että lämpötilan lisäys paransi molemmilla hartseilla saantoa. Lewatit hartsilla paras uraanin saanto oli 84,5 % ja se saavutettiin 60 °C-asteessa. (Kuva 17.) Dowex hartsilla paras kadmiumin saanto oli 81,2 % vastaavassa lämpötilassa. (Kuva 18.) Tarkemmat tulokset lämpötilan vaikutuksesta ioninvaihtoon löytyvät liitteestä 4.

Koska koe oli hankala suorittaa magneettisauvojen pyörimättömyyden vuoksi, molemmilla hartseilla tuli yksi epäonnistunut rinnakkaisnäyte. Näiden testien tulokset on merkitty kuviin 17. ja 18. merkinnällä U(*) ja Cd(*). Kuvissa näkyy myös huoneenlämmössä (22 °C) suoritettut mittaukset, jotka eivät olleet vesihauteessa.

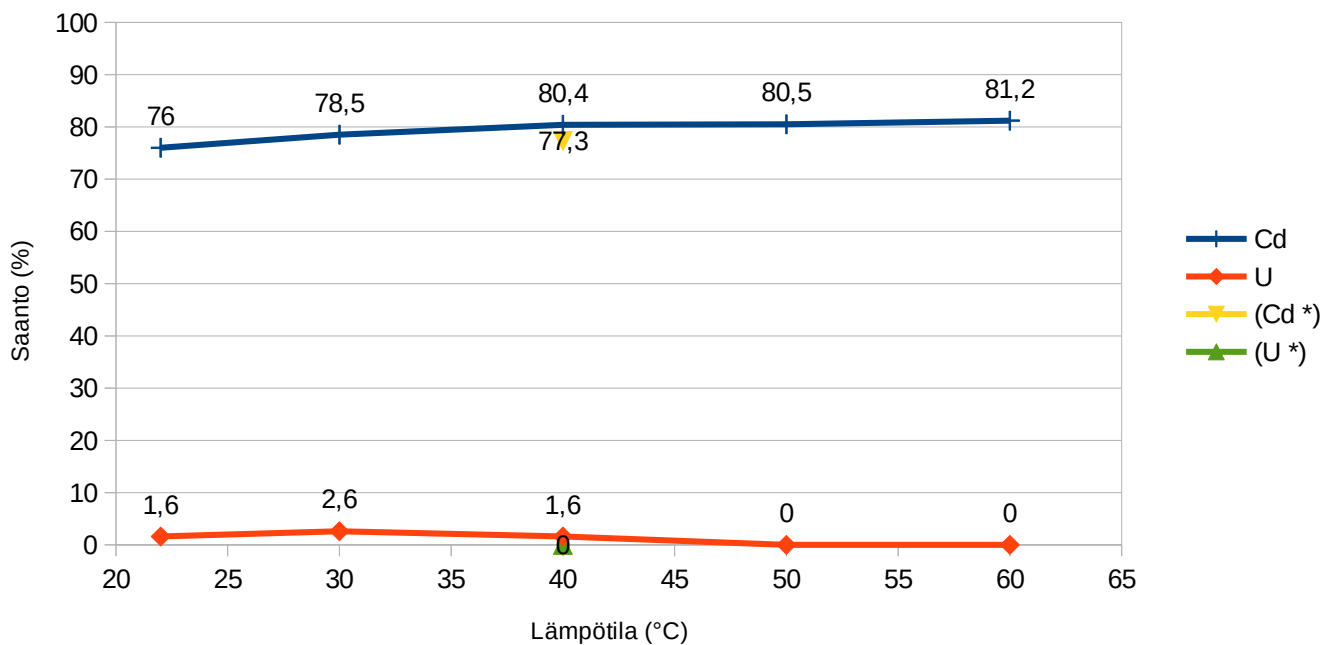
Epäonnistuneista kokeista pystyttiin kuitenkin havaitsemaan, että sekoituksella on suuri merkitys kokeen onnistumiseen ja niissä näytteissä missä magneetti pyöri huonosti myös saanto jäi alhaiseksi. Näistä kokeista saadut tulokset vastasivat lähes samoja tuloksia, missä näyte oli huoneenlämmössä. Uraanin saanto huoneenlämmössä Lewatit hartsilla oli 79,6% ja huonosti sekoitetussa näytteessä 79,4 %. Kadmiumin saanto huoneenlämmössä Dowex hartsilla oli 76 % ja huonosti sekoitetussa näytteessä 77,3 %. Tämä tarkoittaa, että sekoittamisella on luultavammin suurempi vaikutus erottumisen onnistumiseen kuin lämpötilalla. Lämpötila testeistä saatiin kuitenkin selville, että molemmat hartsit toimivat hyvin myös 60 °C-asteessa.

Lämpötilan vaikutus Lewatit hartsin toimintaan



Kuva 17. Lämpötilan vaikutus Lewatit hartsin toimintaan Cd ja U erotuksissa.

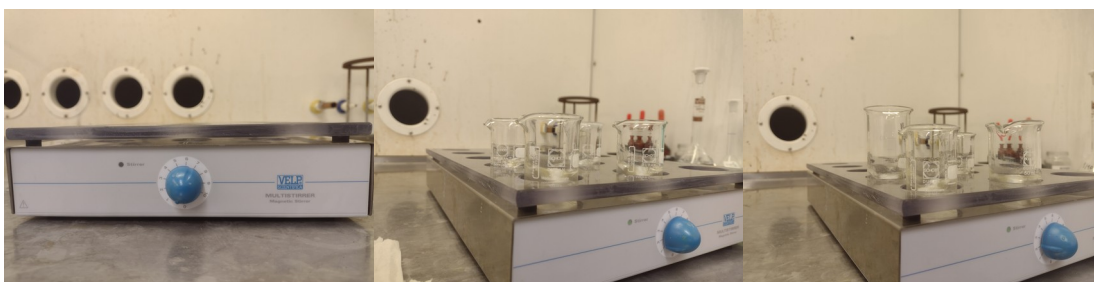
Lämpötilan vaikutus Dowex hartsin toimintaan



Kuva 18. Lämpötilan vaikutus Dowex hartsin toimintaan Cd ja U erotuksissa.

7.6. Sekoituksen vaikutus ioninvaihtoon

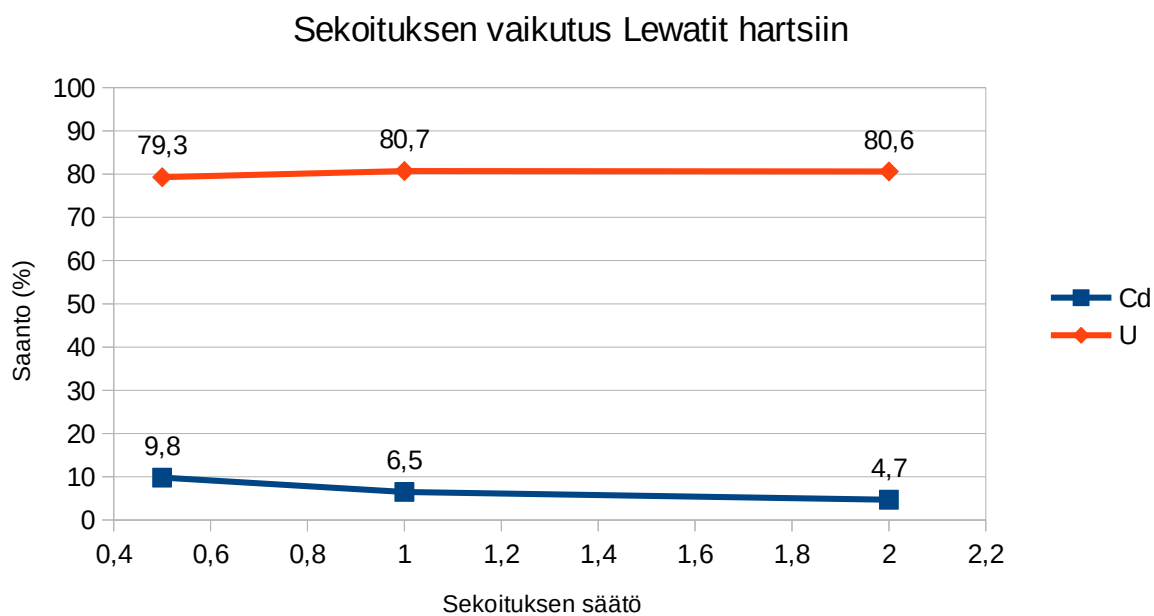
Sekoituksen vaikutusta tutkittaessa testit tehtiin käyttäen fosforihappo väkevyytenä 1/10 laimennettua fosforihappoa. Aikana käytettiin Dowex hartsille 15 minuuttia ja Lewatit hartsille 60 minuuttia. Testeissä käytettiin sekoittimena alla näkyvää laitteistoa, (Kuva 19) jossa oli karkeat säätö asetukset sekoitukselle.



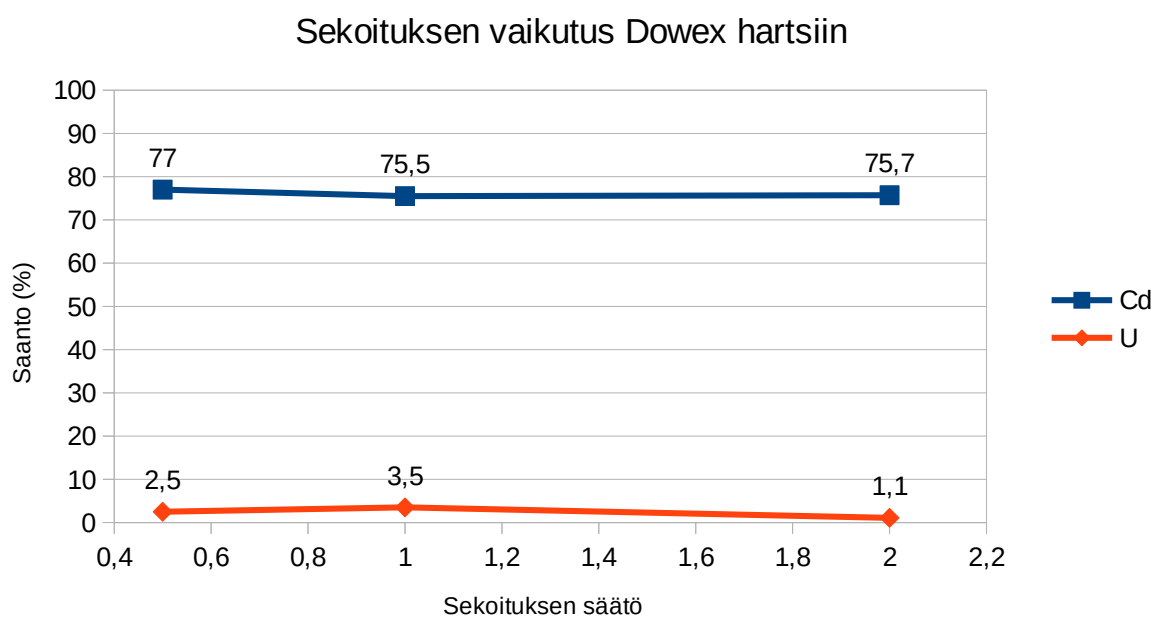
Kuva 19. Sekoituksen säätö 0,5; 1,0 ja 2.

Sekoitusta testattiin kolmella eri nopeussäädöllä, jotka olivat laitteiston asetuksissa säätö 0,5 kohta, missä näyte pyöri hitaasti. Säätö 1,0 kohta, jossa näyte pyöri melko voimakkaasti ja säätö 2,0 kohta, jossa näyte pyöri jo todella voimakkaasti.

Tulokseksi saatiin, että sekoituksella ei ole niin suurta vaikutusta tuloksiin kuin mitä aluksi epäiltiin. Sekoituskokeiden tulokset osoittavat, että kunhan näyte pyörii, vaikkakin hitaasti, niin sekoituksen voimakkuudella ei ole suurtakaan merkitystä tuloksiin. Vaan Lewatit hartsilla uraanin saantoprosentti vaihteli ainoastaan 79,3-80,3 %:in välillä ja vastaavasti Dowex hartsilla kadmiumin saantoprosentti vaihteli 75,5-77 %:in välillä. Kuvassa 20. näkyy sekoituksen vaikutus Lewatit hartsiin ja kuvassa 21. näkyy vastaava vaikutus Dowex hartsiin. Tarkemmat tulokset liittyen sekoittamisen vaikutuksesta ioninvaihtoon löytyvät liitteestä 5.



Kuva 20. Sekoituksen säädön vaikutus Lewatit hartsiin, kun kontaktiaikana käytettiin 60 minuuttia.



Kuva 21. Sekoituksen säädön vaikutus Dowex hartsiin, kun kontaktiaikana käytettiin 15 minuuttia.

7.7. Ioninvaihtimen kapasiteetin määrittäminen

Seuraavaksi määritettiin ioninvaihtimen hartsien kapasiteetti kadmiumille ja uraanille eli maksimimäärät mitä hartsi voi poistaa näitä epäpuhtauksia. Tähän testiin valmistettiin pitoisuudeltaan 500 mg/l omaavat liuokset, joista molemmissa oli vain joko uraania tai kadmiumia tämän suuruinen määrä, sekä fosforihappoa 1/10 laimennettuna. Kapasiteetin määrittämiseen punnittiin tarkasti noin 50 mg hartsiä ja pipetoitiin siihen 10 ml latausliuosta, jonka annettiin sekoittua 60 minuutin ajan.

Latauksen jälkeen mitattiin pipetoidut näytteet, sekä alkuperäiset näytteet ICP-OES:llä ja laskettiin hartsien kapasiteetit yhtälöllä 2. Missä C_0 on yhtä kuin alkuperäisen nollanäytteen pitoisuus (mg l^{-1}) ja C_e on lopullisen näytteen pitoisuus (mg l^{-1}), $V_{\text{näyte}}$ on pipetoidun latausliuoksen määrä (l) ja m_{hartsi} on punnitun hartsin paino (g). Näin saatiin selville kuinka suuren määrän hartsi pystyy sitomaan kadmiumia ja uraania. Eli mikä on sen kapasiteetti kyseisille aineille (mg g^{-1}).

$$\text{kapasiteetti} = \frac{(C_0 - C_e) * V_{\text{näyte}}}{m_{\text{hartsi}}} \quad 2$$

Tulokseksi saatiin, että Lewatit hartsin kapasiteetti kadmiumille oli $0,7 \text{ mg g}^{-1}$ ja vastaavasti uraanille $33,0 \text{ mg g}^{-1}$. Dowex hartsin kapasiteetti kadmiumille oli $42,4 \text{ mg g}^{-1}$, kun taas uraania hartsi ei sitonut ollenkaan. Tarkemmat tulokset liittyen ioninvaihtimen kapasiteetin määrittämiseen löytyvät liitteestä 6.

7.8. Uraanin ja kadmiumin poisto hartseista

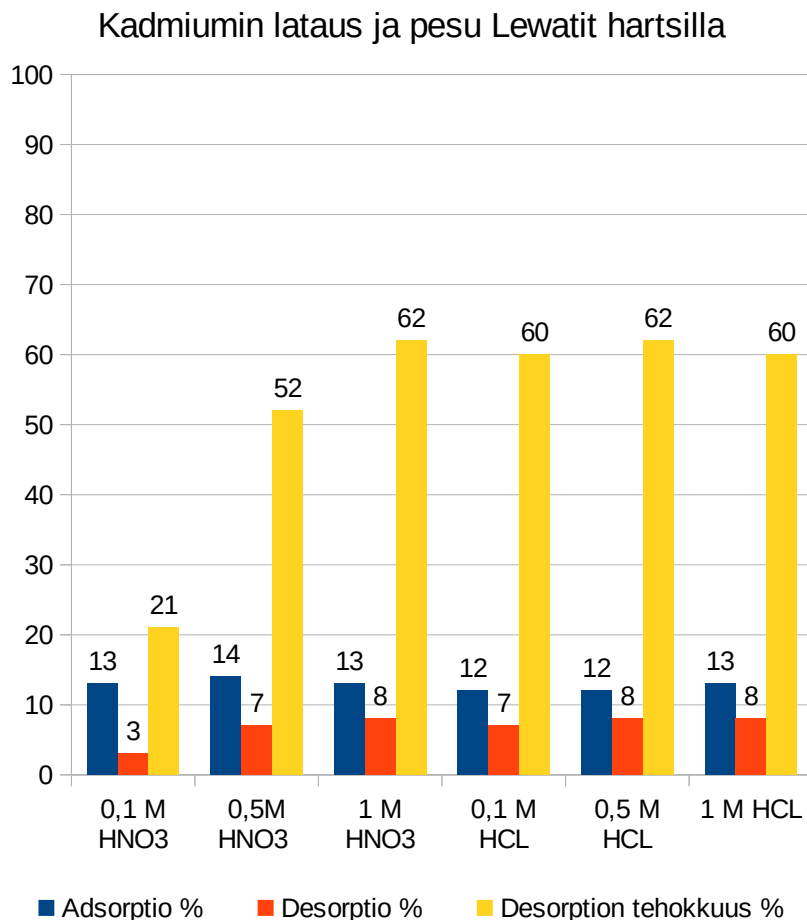
Viimeisenä testattiin vielä, onko käytettyjä ioninvaihtimia mahdollista pestä vahvoilla hapoilla. Pesuhapoksi valittiin vetykloridi ja typpihappo, joista valmistettiin väkevyydeltään 0,1 M; 0,5 M ja 1 M liuokset. Pesun testaus tehtiin kadmiumille ja uraanille erikseen, joka tarkoittaa, että latausliuoksessa oli vain 100 mg/l joko kadmiumia tai uraania, sekä fosforihappoa 1/10 laimennettuna. Koska latausliuoksessa oli vain yhtä epäpuhtautta, saatiin testistä selville, lähteekö juuri tämä aine pesemällä pois hartseista.

Pesun testaus suoritettiin samalla koejärjestelmällä, mutta pesun testauksessa käytettiin hartsin määränä 50 mg:aa ja latausliuoksen määränä 10 ml:aa ja latauksen aikana yhtä tuntia. Tämän jälkeen otettiin latausliuos talteen pipetoimalla. Tämän jälkeen suoritettiin pesu, eli lisättiin pesuliuosta 10 ml:aa ja annettiin sekoittua jälleen tunnin ajan. Pesun jälkeen pesuliuoksesta otettiin

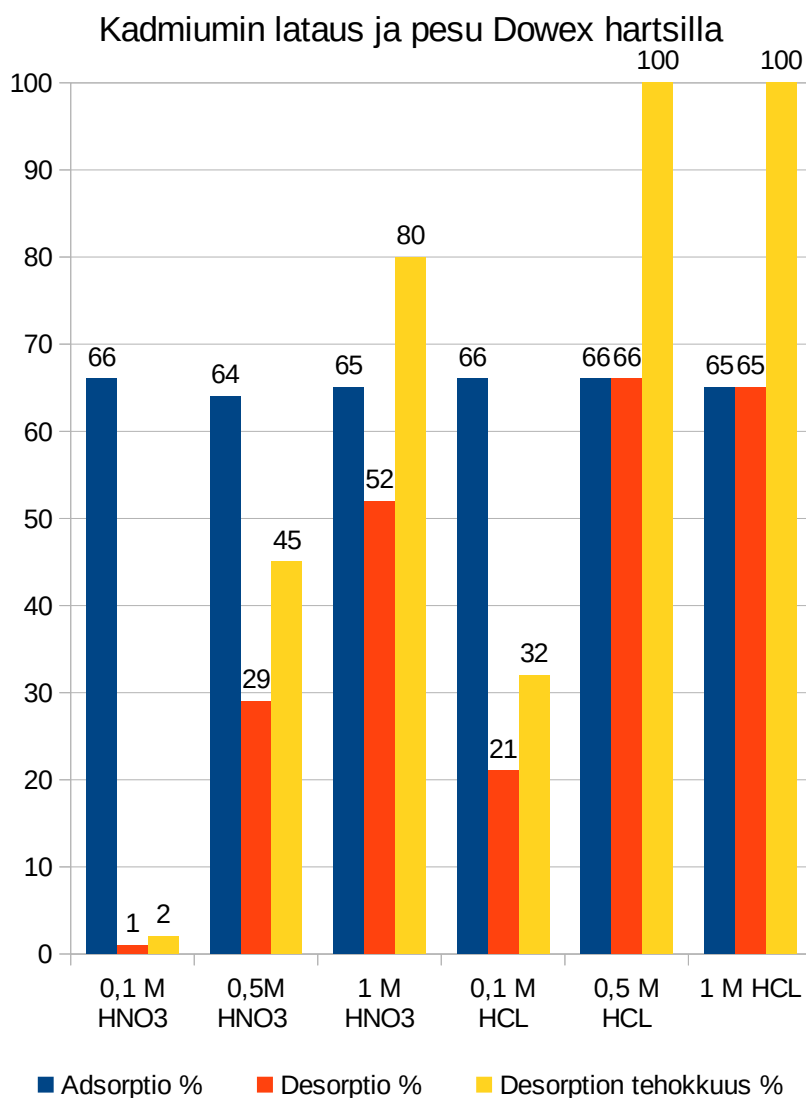
jälleen näyte pipetoimalla. Näin analyysiin saatiin siis latausliuos näyte ja pesuliuksesta saatu näyte, jossa epäpuhtaudet ovat tulleet takaisin liuokseen.

Pesutestien jälkeen mitattiin latausliuos näytteet ja pestyt näytteet, sekä alkuperäiset näytteet ja laskettiin kuinka paljon kadmiumia tai uraania oli ensin latautunut eli adsorpoitunut hartsiin ja kuinka paljon sitä saatiin pesussa poistettua hartsista eli mikä oli desorptio, sekä desorption tehokkuus.

Tulokseksi saatiin, että kadmiumia pystyttiin pesemään sekä typpihapolla, että vetykloridilla molemmista hartseista. Vetykloridi oli hapoista parempi pesutuloksiltaan. Tämä näkyi siinä, että se pesi myös alhaisemmalla pitoisuudella eli jo 0,1 M ja 0,5 M vetykloridiliuokset toimivat paremmin kuin 0,1 M ja 0,5 M typpihappoliuokset. Kadmiumin adsorptio ja desorptio Lewatit hartseilla näkyy kuvassa 22. ja vastaavat adsorptiot ja desorptiot Dowex hartseilla näkyvät kuvassa 23. Tarkemmat tulokset liittyen Lewatit hartseilla tehtyihin pesu testeihin löytyvät liitteestä 7. ja vastaavat tiedot Dowex hartseilla tehdyistä pesu testeistä taas liitteestä 8.

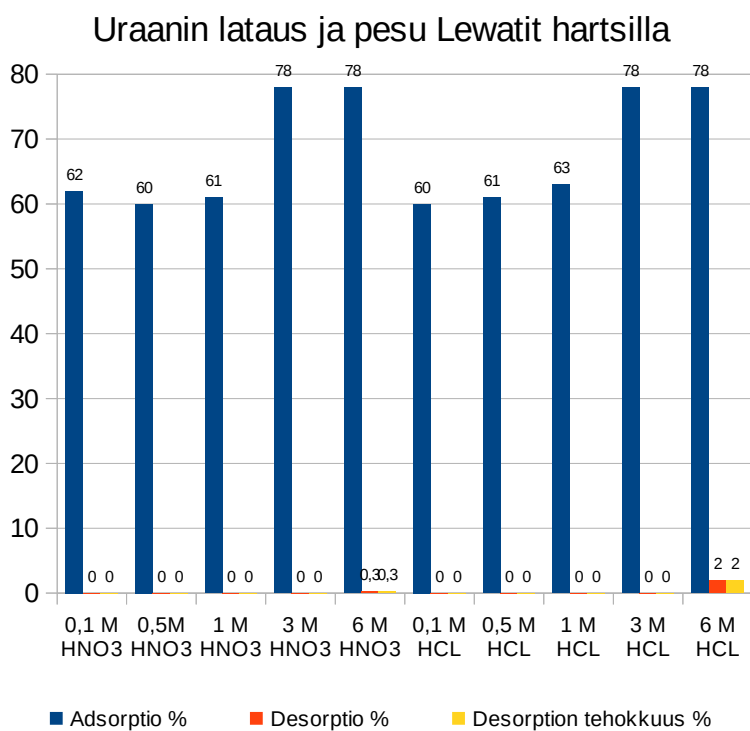


Kuva 22. Lewatit hartseilla saavutettu kadmiumin adsorptio, desorptio ja desorption tehokkuus.

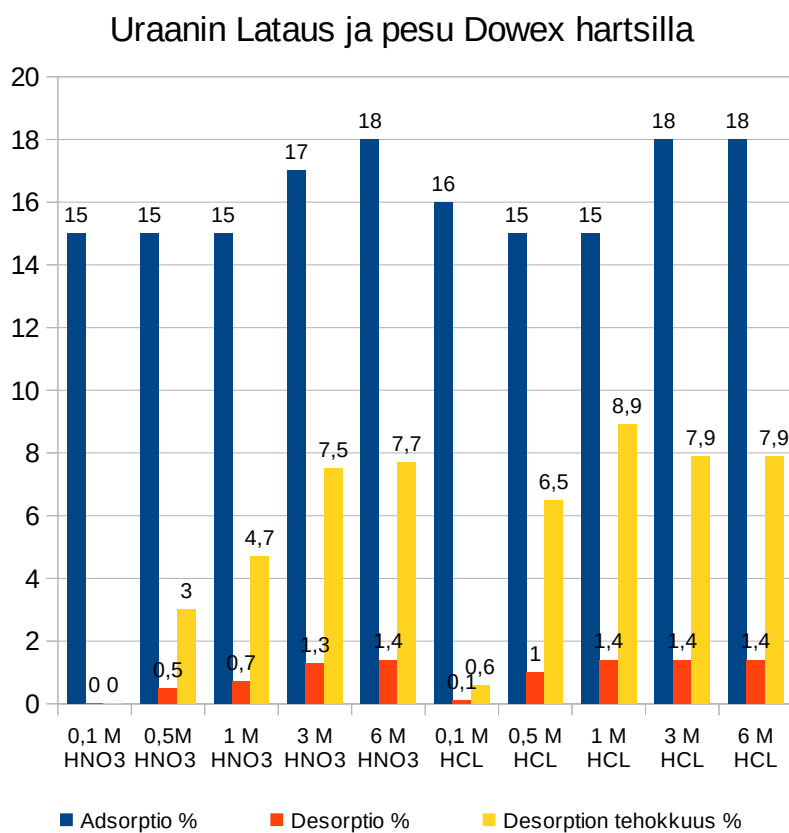


Kuva 23. Dowex hartsilla saavutettu kadmiumin adsorptio, desorptio ja desorption tehokkuus.

Uraanin pesutulokseksi saatiin, että väkevimmät 1 M hapot eivät pystyneet irrottamaan uraania tarpeeksi hyvin hartseista. Tämän vuoksi pesua testattiin myös pitoisuudeltaan väkevämmillä 3 M ja 6 M typpihappo- ja vetykloridiliuoksilla. Lopullinen tulos oli kuitenkin, että edes nämä vahvemmat hapot eivät saaneet uraania irtoamaan hartseista. Uraanin adsorptio ja desorptio Lewatit hartsilla näkyy kuvassa 24. ja vastaavat adsorptiot ja desorptiot Dowex hartsilla näkyvät kuvassa 25. Uraanin pesuun liittyvät jatkokokeiden tarkemmat tulokset löytyvät liitteestä 9.



Kuva 24. Lewatit hartsilla saavutettu uraanin adsorptio, desorptio ja desorption tehokkuus.



Kuva 25. Dowex hartsilla saavutettu uraanin adsorptio, desorptio ja desorption tehokkuus.

8 YHTEENVETO

Työstä saatiin selville, että kadmium ja uraani on mahdollista eristää fosforihappoliuoksesta ioninvaihdolla. Ioninvaihtimista Lewatit TP 260 toimii paremmin uraanille, kun taas Dowex 50W x8 sopii paremmin kadmiumin erottamiseen. Lewatit hartsin maksimi kapasiteetti uraanille oli $33,0 \text{ mg g}^{-1}$ ja vastaavasti Dowex hartsin maksimi kapasiteetti kadmiumille oli $42,4 \text{ mg g}^{-1}$.

Uraanin erottamiseksi saatiin menetelmä, jossa fosforihapon puhdistamiseksi voidaan käyttää Lewatit TP 260 hartsia. Menetelmällä 8,5 prosenttisesta fosforihaposta pystytään poistamaan huoneenlämmössä ja 60 minuutissa $80 \pm 1 \%$ uraania. Lisäksi fosforihaposta poistui noin $5,3 \pm 1,2 \%$ kadmiumia. Lisäämällä aikaa 120 minuuttiin pystytään poistamaan jopa $88 \pm 1 \%$ uraania. Menetelmä toimii myös fosforihappoa lämmitettäessä $60 \text{ }^\circ\text{C}$:een asti, jossa uraania poistui $84 \pm 1 \%$.

Kadmiumin erottamiseksi saatiin menetelmä, jossa fosforihapon puhdistamiseksi voidaan käyttää Dowex 50W x8 hartsia. Menetelmällä 8,5 prosenttisesta fosforihaposta pystytään poistamaan huoneenlämmössä ja 15 minuutissa $76 \pm 1 \%$ kadmiumia. Lisäksi fosforihaposta poistui noin $1,6 \pm 0,3 \%$ uraania. Ajan lisääminen ei parantanut kadmiumin poistumista. Tämäkin menetelmä toimii myös fosforihappoa lämmitettäessä $60 \text{ }^\circ\text{C}$:een asti, jossa kadmiumia poistui $81 \pm 1 \%$.

Kadmium pystytään pesemään 80-100 prosenttisesti Dowex hartsista käyttäen apuna joko 0,5 M tai 1 M vetykloridiliuoksia tai 1 M typpihappoliuosta. Uraania ei sitä vastoin pystytty pesemään pois Lewatit hartsista edes väkevimmillä 3 M ja 6 M suolahappo- ja typpihappoliuoksilla. Lopullinen uraanin pesutulos jäi Lewatit hartsilla alle 5 prosentin.

9 KIRJALLISUUSLUETTELO

1. Cordell, D.; Drangert, J-O. ja White, S., The story of phosphorus: Global food security and food for thought, *Glob. Environ. Change*, **2009**, *19*, 292-306.
2. Jiao, W.; Chen, W.; Chang, A.C. ja Page, A.L., Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: A review, *Environ. Pollut.*, **2012**, *168*, 44-53.
3. Bigalke, M.; Ulrich, A.; Rehmus, A. ja Keller, A., Accumulation of cadmium and uranium in arable soils in Switzerland, *Environ. Pollut.*, **2017**, *221*, 85-93.
4. European Fertilizer Manufacturers Association (EFMA), Phosphorus: Essential Element for Food Production. European Fertilizer Manufacturers Association, Brysseli, Belgia, 2000, ss 1-38.
5. Kouzbour, S., Gourich, B., Gros, F., Vial C., Allam, F. ja Stiriba, Y., Comparative analysis of industrial processes for cadmium removal from phosphoric acid: A review, *Hydrometallurgy*, **2019**, *188*, 222-247.
6. USGS, Maaailman fosfaattikivi varannot ja tuotanto, 2018, <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/phosphate-rock-statistics-and-information> (9.3.2022)
7. Scholz, R.W., Roy, A.H., Brand, F.S. Hellums, D.T. ja Ulrich, A.E., Sustainable Phosphorus Management, Springer, Dordrecht, Alankomaat, 2014.
8. Schorr, M.S. ja Valdez, B., *Phosphoric Acid Industry – Problems and Solutions*, e-kirja, IntechOpen, DOI 10.5772/63661, 2017, ss. 83-99.
9. European Fertilizer Manufacturers' Association, Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry, Booklet No. 4 of 8: Production of phosphoric acid, Ave. E van Nieuwenhuysse, Bryssel, Belgia, 2000, ss 1-48. http://www.productstewardship.eu/fileadmin/user_upload/user_upload_prodstew/documents/Booklet_nr_4_Production_of_Phosphoric_Acid.pdf (4.2.2022)

10. Lintinen, P., Selvitys Suomen fosforipotentialista, Geologian tutkimuskeskus arkistoraportti 17/2015, ss 12-13.
11. Kohn, M.J., Rakovan, J. ja Hughes, J.M. Phosphates: Geochemical, Geobiological, and materials Importance, Mineralogical Society of America, Washington, DC, Yhdysvallat, 2002 s. 392.
12. International Fertilizer Development Center (IFDC): World Phosphate Rock Reserves and Resources, https://pdf.usaid.gov/pdf_docs/Pnadw835.PDF (7.3.2022)
13. Mar, S.S. ja Okazaki, M., Investigation of Cd contents in several phosphate rocks used for the production of fertilizer, *Microchem. J.*, **2012**, *104*, 17-21.
14. European Commission: Science for Environment Policy IN-DEPHT REPORT: Sustainable Phosphorus Use, 2013, 7, https://ec.europa.eu/environment/integration/research/newsalert/pdf/IR7_en.pdf (4.2.2022)
15. Ruokavirasto: Kadmiumin enimmäispitoisuus fosforilannoitteissa, <https://www.ruokavirasto.fi/yritykset/rehu--ja-lannoiteala/lannoitevalmisteet/laatuvaatimukset/haitalliset-aineet-ja-hygienia/> (8.3.2022)
16. Pacific Northwest Pollution Prevention Resource Center: FAQs About Cadmium in Fertilizer https://pprc.org/wp-content/uploads/2017/07/Cd-in-Fertilizer_Limits-and-Laws_Final_7-17-17.pdf (24.2.2022)
17. Roberts, T.L., Cadmium and Phosphorous Fertilizers: The Issues and the Science, *Procedia Eng.*, **2014**, *83*, 52-59.
18. Kratz, S.; Schick, J. ja Schnug, E., Trace elements in rock phosphates and P containing mineral and organo-mineral fertilizers sold in Germany, *Sci. Total Environ.*, **2016**, *542*, 1013-1019.
19. Ekardt, F. ja Schnug, E., Legal aspects of uranium in environmental compartments. Kirjassa: De Kok L.J. (toim.) ja Schnug E. (toim.) Loads and fate of fertilizer derived uranium, Backhuys Publishers, Leiden, Alankomaat, 2008, ss.209-215.

20. Tulsidas, H., Gabriel, S., Kiegiel, K. ja Haneklaus, N., Uranium resources in EU phosphate rock imports, *Resour. Policy*, **2019**, *61*, 151-156.
21. Shang, D., Geissler, B., Mew, M., Satalkina, L., Zenk, L., Tulsidas, H., Barker, L., El-Yahyaoui, A., Hussein, A., Taha, M., Zheng, Y., Wang, M., Yao, Y., Liu, X., Deng, H., Zhong, J., Li, Z., Steiner, G., Bertau, M. ja Haneklaus N. Unconventional uranium in China's phosphate rock: Review and outlook, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2021**, *140*, 110740,1-9.
22. Yamazaki, I.M. ja Geraldo, L.P. Uranium content in phosphate fertilizers commercially produced in Brazil, *Appl. Radiat. Isot.*, **2003**, *59*, 133-136.
23. Gobbitt, J.M., Yara Hemihydrate (HH) and Hemidihydrate (HDH) Processes for Phosphoric Acid Production, *Procedia Eng.*, **2012**, *46*, 143-153.
24. Theys, T., Newcomer in Phosphoric Acid Process Routes: The DA-HF Process. Kirjassa: Zhang, P., Miller, J., Wingate, E., Filho, L.L., Benefication of Phosphates: Comprehensive Extraction, Technology innovations, Advanced reagents, Society for mining, metallurgy & exploration (SME), Englewood, Colorado, Yhdysvallat, 2016, ss. 63-64.
25. Harland, C.E., *Ion exchange: theory and practice*, 2. painos, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Englanti, 1994.
26. Silva, R.A., Hawboldt, K. ja Zhang Y., Application of resins with functional groups in the separation of metal ions/species – a review, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, **2018**, *39 (6)*, 395-413.
27. Inamuddin, Dr. ja Luqman, M., *Ion Exchange Technology I: Theory and Materials*, Springer, Dordrecht, Alankomaat, 2012 ss 1-39.
28. SenGupta, A.K., *Ion Exchange in Environmental Processes: Fundamentals, Applications and Sustainable Technology*, e-kirja, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, Yhdysvallat, 2017.
29. Chen, Y-G., Sofinska-Chmiel, W., Lv, G-Y., Kolodyńska, D. ja Chen S-H., Application of Modern Research Methods for the Physiochemical Characterization of Ion Exchangers, *Materials*, **2021**, *14*, 7067.

30. Dupont: Ioninvaihtohartseista: Ion Exchange Resins Fundamentals of Ion Exchange <https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/water-solutions/public/documents/en/45-D01462-en.pdf> (4.4.2022)
31. Ang, K.L., Li, D. ja Nikoloski, N., The effectiveness of ion exchange resins in separating uranium and thorium from rare earth elements in acidic aqueous sulfate media. Part 1. Anionic and cationic resins, *Hydrometallurgy*, **2017**, *174*, 147-155.
32. Ang, K.L., Li, D. ja Nikoloski, N., The effectiveness of ion exchange resins in separating uranium and thorium from rare earth elements in acidic aqueous sulfate media. Part 2. Chelating resins, *Miner. Eng.*, **2018**, *123*, 8-15.
33. Ioninvaihtokolonnit, <http://dardel.info/IX/processes/columns.html> (21.3.2022)
34. Kabay, N., Demircioğlu, M., Ekinci, H., Yüksel, M., Sağlam, M. Akcay, M. ja Streat, M., Removal of Metal Pollutants (Cd (II) and Cr (III)) from Phosphoric Acid Solutions by Chelating Resins Containing Phoaphonic or Diphosphonic Groups, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, *37*, 2541-2547.
35. Sole, K.C., Mooiman, M.B. ja Hardwick, E., Ion Exchange in Hydrometallurgical Processing: An Overview and Selected Applications, *Sep. Purif. Rev.*, **2018**, *47*, 159-178.
36. Roshdy, O.E., Removal of uranium, cadmium and iron ions from phosphoric acid solution using amberjet 1200 H resin: an experimental, isotherm and kinetic study, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2021**, *329*, 85-101.
37. International Atomic Energy Agency, The Recovery of Uranium from Phosphoric Acid, Report of An Advisory Group Meeting, Vienna, 16-19 March 1987
38. Ortiz, I.; Alonso, A.I.; Urtiaga, A.M.; Demircioglu, M.; Kocacik, N. ja Kabay, N., An Integrated Process for the Removal of Cd and U from Wet Phosphoric Acid, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, *38*, 2450-2459.
39. Beltrami, D., Cote, G., Mokhtari, H., Courtaud, B., Moyer, B.A. ja Chagnes, A., Recovery of Uranium from Wet Phosphoric Acid by solvent Extraction Processes, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 12002-12023.

40. Taha, M.H., Solid-liquid extraction of uranium from industrial phosphoric acid using macroporous cation exchange resins: MTC1600H, MTS9500 and MTS9570, *Sep. Sci. Technol.*, **2021**, 56 (9), 1562-1578.
41. Gama, J.S., Barry, J. ja Crouse, P.L., Batch adsorption study of uranium on various ion exchange resins as an alternative method to solvent extraction, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **2018**, 430, 012005.
42. Taha, M.H., Sorption of U(VI), Mn(II), Cu(II), Zn(II), and Cd(II) from multi-component phosphoric acid solutions using MARATHON C Resin, *Environ. Sci. and Pollut. Res.*, **2021**, 28, 12475-12489.
43. Touati, M., Benna-Zayani, M., Kbir-Ariguib, N., Trabelsi-Ayadi, M. Buch, A., Grossiord, J.L., Pareau, D. Ja Stambouli, M., Extraction of Cadmium (II) from phosphoric acid media using the di(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid (D₂EHDTPA): Feasibility of continuous extraction-stripping process, *Hydrometallurgy*, **2009**, 95, 135-140.
44. Nazari, K., Ghadiri, A. Ja Babaie, H., Elimination of cadmium from wet process phosphoric acid with Alamine 336, *Miner. Eng.*, **2005**, 18, 1233-1238.
45. Samrane, K., Boulif, R., Dhiba, D. ja Bouhaouss, A., IMPROVEMENTS AND INTENSIFICATION OF INDUSTRIAL CO-CRYSTALLIZATION PROCESS FOR CADMIUM REMOVAL FROM WET PHOSPHORIC ACID, *Int. J. Eng. Sci. Res. Technol.*, **2018**, 7 (10), 152-163.
46. Haraldsen, H.T., Method for Removal of Heavy Metals, Especially Cadmium, from Phosphoric Acid Containing Solutions, *WO Pat.*, WO 89/08075, 1989.
47. Mousa, M.A., Gado, H.S., Abdelfattah, M.M.G., Madi, A.E., Taha, M.H. ja Roshdy, O.E., Removal of Uranium from Crude Phosphoric Acid by Precipitation Technique, *Arab J. Nucl. Sci. Appl.*, **2013**, 46 (5), 38-47.
48. European Commission, A possible EU wide charge on cadmium in phosphate fertilisers: Economic and environmental implications, Final Report to the European Commission, Alankomaat, 21-28, 2000.

49. Ennaassia, Et., El Kacemi, K., Kossir, A. ja Gote, G., Study of the removal of Cd(II) from phosphoric acid solutions by precipitation of CdS with NaS, *Hydrometallurgy*, **2002**, 64, 101-109.
50. Bakhshi, M., Mortaheb, H.R. ja Amini, M.H., Removal of Trace Metal Impurities from Pretreated Phosphoric Acid by Foam Fractionation, *J. Surfact. Deterg.*, **2021**, 24, 491-499.
51. Omri, H. Ja Batis, N., Removal of Cd(II) from Phosphoric Acid Solution by Adsorbents: Equilibrium an Kinetic Studies, *Chem. Sci. Trans.*, **2013**, 2 (2) 357-366.
52. El-Bayaa, A.A., Badawy, N.A., Gamal, A.M., Zidan, I.H. ja Mowafy, A.R., Purification of wet process phosphoric acid by decreasing iron and uranium using white silica sand, *J. Hazard. Mater.*, **2011**, 190, 324-329.
53. Cheira, M.F., Rashed, M.N., Mohamed, A.E. Hussein, G.M. ja Awadallah, M.A., Removal of some harmful metal ions from wet-process phosphoric acid using murexide-reinforced activated bentonite, *Mater. Today Chem.*, **2019**, 14, 100176, 1-17.
54. Monser, L., Amor, M.B. ja Ksibi, M., Purification of wet phosphoric acid using modified activated carbon, *Chem. Eng. Process.*, **1999**, 38, 267-271.
55. González, M.P., Navarro, R., Saucedo, I. Avila, M., Revilla, J., ja Bouchard, Ch., Purification of phosphoric acid solutions by reverse osmosis and nanofiltration, *Desalination*, **2002**, 147, 315,320.
56. Khaless, K., Chanouri, H., Amal, S., Ouaattou, A., Mounir, E.M., Haddar, H. ja Benhida, R., Wet Process Phosphoric Acid Purification Using Functionalized Organic Nanofiltration membrane, *Separations*, **2022**, 9, 100.
57. Ulewicz, M. ja Walkowiak, W., Separation of zinc and cadmium ions from sulfate solutions by ion flotation and transport through liquid membranes, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, **2003**, 37, 77-86.
58. El-Hazek, N.T. ja El Sayed, M.S., Direct uranium extraction from dihydrate and hemi-dihydrate wet process phosphoric acids by liquid emulsion membrane, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2003**, 257 (2), 347-352.

59. Radzimska-Lenarcik, E. Ja Ulewicz, M., Polymer Inclusion Membranes (PIMs) Doped with Alkylimidazole and their Application in the Separation of Non-Ferrous Metal Ions, *Polymers*, **2019**, *11*, 1780.

Sopivan hartsin valitseminen

Näytteen tiedot Sample Id	Näytteen pitoisuus eri aallonpituuksilla				Saantoprosentit				Saanto keskiarvo		Keskiahajonta		Johtopäätökset
	Cd 228,802 (mg/L)	Cd 214,440 (mg/L)	U 385,958 (mg/L)	U 367,007 (mg/L)	Cd 228,802 (%)	Cd 214,440 (%)	U 385,958 (%)	U 367,007 (%)	Cd	U	Cd	U	
1 Lewatit R TP260	4,368	4,549	0,151	0,173					57,2	98,6	0,6	0,2	Lewatit toimii erittäin hyvin uraanille ja kohtalaisesti kadmiumille.
2 Lewatit R TP260	4,316	4,518	0,139	0,143	57	57	99	98					
3 Chelex R 100	10,884	11,103	8,231	8,435	-6	-6	23	19	-4,7	22,9	1,5	2,9	EI TOIMI
4 Chelex R 100	10,557	10,905	7,823	8,026	-3	-4	26	23					
5 AmberChrom R	1,138	1,192	10,614	10,407					88,6	0,0	0,2	0,4	Amberchrom toimii erittäin hyvin kadmiumille. Uraanille ei toimi.
6 AmberChrom R	1,165	1,220	10,674	10,461	89	89	0	1					
7 Lewatit R TP207	10,345	10,494	6,445	6,820	-1	0	39	35	-0,8	36,8	0,8	2,6	EI TOIMI kovin hyvin.
8 Lewatit R TP207	10,446	10,536	6,496	6,871	-2	0	39	34					
9 Dowex-50w	0,094	0,091	7,071	7,318					99,1	30,5	0,0	2,1	Dowex toimii erittäin hyvin kadmiumille ja kohtalaisesti myös uraanille.
10 Dowex-50w	0,098	0,097	7,419	7,492	99	99	30	28					
nollanäyte	10,257	10,493	10,622	10,459	0	0	0	0					

Fosforihapon vahvuuden vaikutus ioninvaihtoon

Näytteen tiedot Sample Id	Näytteen pitoisuus eri aallonpituuksilla				Saantoprosentit				Saanto keskiarvo		Keskihajonta		Johtopäätökset
	Cd 228,802 (mg/L)	Cd 214,440 (mg/L)	U 385,958 (mg/L)	U 367,007 (mg/L)	Cd 228,802 (%)	Cd 214,440 (%)	U 385,958 (%)	U 367,007 (%)	Cd	U	Cd	U	
1/20 laim.													
1 Lewatit R TP260	7,853	7,579	0,483	0,527	14	15	95	94	14,3	95,1	0,9	0,7	Lewatit toimii erittäin hyvin uraanille.
2 Lewatit R TP260	7,898	7,502	0,383	0,402	13	15	96	96					
3 AmberChrom R	5,375	5,282	9,031	9,366	41	40	0	-2	40,7	-2,6	0,4	2,0	EI TOIMI
4 AmberChrom R	5,383	5,305	9,450	9,457	41	40	-4	-3					
5 Dowex-50w	0,790	0,758	9,540	9,428	91	91	-5	-3	91,2	-4,7	0,2	1,2	Dowex toimii erittäin hyvin kadmiumille.
6 Dowex-50w	0,822	0,792	9,566	9,556	91	91	-6	-5					
nolla 1/20 laim.	9,115	8,876	9,044	9,144	0	0	0	0					
1/10 laim.													
7 Lewatit R TP260	8,019	7,470	0,905	1,005	3	6	89	88	3,9	88,4	1,2	0,5	Lewatit toimii erittäin hyvin uraanille.
8 Lewatit R TP260	8,030	7,631	0,908	0,983	3	4	89	88					
9 AmberChrom R	6,838	6,537	8,347	8,464	17	17	-3	-2	16,9	-3,5	0,6	1,0	EI TOIMI
10 AmberChrom R	6,912	6,620	8,445	8,578	17	16	-5	-4					
11 Dowex-50w	2,049	1,935	8,320	8,441	75	76	-3	-2	75,1	-2,6	0,4	0,5	Dowex toimii hyvin kadmiumille.
12 Dowex-50w	2,109	1,988	8,312	8,472	75	75	-3	-2					
nolla 1/10 laim	8,287	7,912	8,071	8,277	0	0	0	0					
1/5 laim													
13 Lewatit R TP260	6,834	6,016	1,830	2,032	1	4	68	70	1,4	68,5	2,0	1,1	Lewatit toimii vieläkin uraanille.
14 Lewatit R TP260	6,917	6,259	1,905	2,120	0	0	67	69					
15 AmberChrom R	6,359	5,784	6,650	6,617	8	8	-1	2	6,5	-0,6	1,7	1,7	EI TOIMI
16 AmberChrom R	6,553	5,967	6,661	6,845	5	5	-2	-1					
17 Dowex-50w	4,088	3,712	6,691	6,896	41	41	-2	-2	41,3	-1,2	0,6	1,0	Dowex toimii yhä kadmiumille, mutta ei enää yhtä hyvin.
18 Dowex-50w	4,045	3,635	6,559	6,788	41	42	0	-1					
nolla 1/5 laim	6,905	6,286	6,553	6,750	0	0	0	0					
1/5 uusi 1/5 laim													
13 (1/5 laim)	9,660	9,396	2,845	3,074	-2	-2	69	67	-2,4	67,5	0,4	1,2	
14 (1/5 laim)	9,740	9,461	2,950	3,192	-3	-3	68	66					
15 (1/5 laim)	9,340	9,081	9,912	9,738	1	1	-8	-4	0,0	-6,9	1,5	2,2	
16 (1/5 laim)	9,594	9,324	9,960	10,175	-1	-1	-8	-8					
17 (1/5 laim)	5,821	5,605	9,694	9,860	39	39	-5	-5	37,4	-6,9	1,7	2,1	
18 (1/5 laim)	6,092	5,853	10,023	10,206	36	36	-9	-9					
nolla 1/5laim	9,471	9,205	9,226	9,403	0	0	0	0					

Kontaktiajan vaikutus ioninvaihtoon

Näytteen tiedot Sample Id	Näytteen pitoisuus eri aallonpituuksilla				Saantoprosentit				Saanto keskiarvo		Keskihajonta		Johtopäätökset
	Cd 228,802 (mg/L)	Cd 214,440 (mg/L)	U 385,958 (mg/L)	U 367,007 (mg/L)	Cd 228,802 (%)	Cd 214,440 (%)	U 385,958 (%)	U 367,007 (%)	Cd	U	Cd	U	
	1 Lewatit, 5 min	7,976	7,633	5,302	5,822	2	4	35	29	3,4	32,5	0,9	3,3
2 Lewatit, 5 min	7,915	7,575	5,269	5,748	3	4	36	30					
3 Lewatit, 15 min	7,957	7,516	3,840	4,200	3	5	53	49	3,9	51,7	1,5	2,4	
4 Lewatit, 15 min	7,953	7,506	3,740	4,070	3	5	54	50					
5 Lewatit, 30 min	7,849	7,531	2,746	2,912	4	5	66	65	4,9	67,0	1,8	2,1	
6 Lewatit, 30 min	7,889	7,340	2,483	2,695	3	7	70	67					
7 Lewatit, 60 min	7,852	7,533	1,605	1,731	4	5	80	79	5,3	79,6	1,2	0,9	
8 Lewatit, 60 min	7,733	7,382	1,607	1,749	5	7	80	79					
9 Lewatit, 90 min	8,176	7,602	1,286	1,397	0	4	84	83	2,4	84,3	2,5	1,1	
10 Lewatit, 90min	8,123	7,535	1,173	1,278	1	5	86	84					
nolla 1	8,168	7,925	8,171	8,222	0	0	0	0					
11 Dowex, 5 min	2,223	2,129	8,316	8,367	74	74	1	2	73,4	1,5	0,9	0,2	
12, Dowex 5 min	2,345	2,246	8,322	8,387	72	73	1	2					
13 Dowex 15 min	2,049	1,954	8,324	8,390	76	76	1	1	76,0	1,6	0,4	0,3	
14 Dowex, 15 min	2,081	1,988	8,296	8,346	76	76	2	2					
15 Dowex, 30 min	2,160	2,064	8,357	8,426	75	75	1	1	74,9	0,7	0,3	0,3	
16 Dowex, 30 min	2,155	2,067	8,398	8,479	75	75	0	0					
17 Dowex, 60 min	3,446	3,312	8,444	8,534					74,9	-0,1	8,7	0,1	Näyte 17. ei luotettavat tulokset! Keskiarvo laskettu vain näytteen 18. mukaan.
					60	60	0	0					
18 Dowex, 60 min	2,160	2,069	8,429	8,525	75	75	0	0					
19 Dowex, 90 min	2,166	2,074	8,435	8,518	75	75	0	0	73,0	-0,2	2,1	0,3	
10 Dowex, 90min	2,479	2,378	8,466	8,562	71	71	0	-1					
nolla 2	8,515	8,309	8,432	8,515	0	0	0	0					

Lämpötilan vaikutus ioninvaihtoon

Näytteen tiedot Sample Id	Näytteen pitoisuus eri aallonpituuksilla				Saantoprosentit				Saanto keskiarvo		Keskihajonta		Johtopäätökset
	Cd 228,802 (mg/L)	Cd 214,440 (mg/L)	U 385,958 (mg/L)	U 367,007 (mg/L)	Cd 228,802 (%)	Cd 214,440 (%)	U 385,958 (%)	U 367,007 (%)	Cd	U	Cd	U	
13 Dowex 15 min (22 °C)	2,049	1,954	8,324	8,390	76	76	1	1	76,0	1,6	0,4	0,3	
14 Dowex, 15 min (22 °C)	2,081	1,988	8,296	8,346	76	76	2	2					
1 Dowex, 30 °C	1,791	1,706	7,990	8,165	79	79	3	3	78,5	2,6	0,6	0,5	
2 Dowex, 30 °C	1,852	1,776	8,069	8,215	78	78	2	2					
3 Dowex, 40 °C	1,661	1,591	8,126	8,255	80	81	1	2	78,8	0,8	1,8	1,0	
4 Dowex, 40 °C	1,912	1,847	8,265	8,398	77	77	0	0					4. Ei sekoittanut kovin hyvin.
5 Dowex, 50 °C	1,652	1,586	8,373	8,493	80	81	-2	-1	80,5	-1,5	0,3	0,4	
6 Dowex, 50 °C	1,647	1,582	8,411	8,535	80	81	-2	-2					
7 Dowex, 60 °C	1,568	1,504	8,608	8,751	81	82	-4	-4	81,2	-4,6	0,4	0,4	
8 Dowex, 60 °C	1,615	1,546	8,652	8,805	81	81	-5	-5					
Nolla 1	8,360	8,209	8,245	8,404	0	0	0	0					
7 Lewatit, 60 min (22 °C)	7,852	7,533	1,605	1,731	6	9	81	80	8,3	80,2	1,7	0,8	
8 Lewatit, 60 min (22 °C)	7,733	7,382	1,607	1,749	8	10	81	79					
9 Lewatit, 30 °C	7,996	7,709	1,446	1,575	5	7	83	82	5,9	81,5	1,6	1,1	
10 Lewatit, 30 °C	8,000	7,587	1,548	1,697	5	8	82	80					
11 Lewatit, 40 °C	7,875	7,643	1,273	1,386	6	7	85	84	7,2	84,0	1,7	0,7	
12 Lewatit, 40 °C	7,882	7,457	1,313	1,431	6	10	84	83					
13 Lewatit, 50 °C	8,004	7,601	1,302	1,426	5	8	85	83	6,1	81,6	2,0	2,7	
14 Lewatit, 50 °C	8,021	7,601	1,665	1,826	4	8	80	79					14. Ei sekoittanut kovin hyvin.
15 Lewatit, 60 °C	8,003	7,667	1,185	1,301	5	7	86	85	5,2	84,5	1,6	1,2	
16 Lewatit, 60 °C	8,106	7,761	1,320	1,456	3	6	84	83					
Nolla 2	8,383	8,245	8,408	8,524	0	0	0	0					

Sekoituksen vaikutus ioninvaihtoon

Näytteen tiedot	Näytteen pitoisuus eri aallonpituuksilla				Saantoprosentit				Saanto keskiarvo		Keskiahjonta	
	Cd	Cd	U	U	Cd	Cd	U	U	Cd	U	Cd	U
	228,802 (mg/L)	214,440 (mg/L)	385,958 (mg/L)	367,007 (mg/L)	228,802 (%)	214,440 (%)	385,958 (%)	367,007 (%)				
1 Dowex 0,5	1,940	1,898	7,994	8,122	77	77	2	3	77,0	2,5	0,4	0,4
2 Dowex 0,5	1,923	1,891	8,013	8,107	77	77	2	3				
3 Lewatit 0,5	7,506	7,376	1,705	1,845	9	12	79	78	9,8	79,3	1,5	1,2
4 Lewatit 0,5	7,619	7,536	1,572	1,716	8	10	81	79				
5 Dowex 1,0	2,066	2,069	7,859	8,117	75	75	4	3	75,5	3,5	0,4	0,5
6 Dowex 1,0	2,012	2,003	7,904	8,058	76	76	3	4				
7 Lewatit 1,0	7,874	7,700	1,547	1,652	5	8	81	80	6,5	80,7	1,6	0,6
8 Lewatit 1,0	7,858	7,716	1,531	1,656	5	8	81	80				
9 Dowex 2,0	2,008	1,978	8,112	8,225	76	76	1	2	75,7	1,1	0,5	0,4
10 Dowex 2,0	2,064	2,032	8,137	8,242	75	76	1	1				
11 Lewatit 2,0	8,009	7,960	1,539	1,671	3	5	81	80	4,7	80,6	1,6	0,8
12 Lewatit 2,0	7,981	7,777	1,529	1,687	4	7	81	80				
nolla	8,288	8,362	8,185	8,355	0	0	0	0				

Ioninvaihtimen kapasiteetin määrittäminen

Näytteen tiedot	Näytteen pitoisuus eri aallonpituuksilla				Nolla – näyte ioninvaihdon jälkeen on yhtä, kuin mitä jäi ioninvaihtoon.				Punnittu hartsin määrä (Lewatit / Dowex)	Pipetoitu fosforihapon määrä	Kapasiteetti				Keskiarvo Cd/ U (mg/g)	Keskihajonta Cd/U
	Sample Id	Cd 228,802 (mg/L)	Cd 214,440 (mg/L)	U 385,958 (mg/L)	U 367,007 (mg/L)	Cd 228,802 (mg/L)	Cd 214,440 (mg/L)	U 385,958 (mg/L)			U 367,007 (mg/L)	(g)	(l)	Cd (mg/g)		
1 Lewatit Cd	12,931	12,508														
2 Lewatit Cd	12,811	12,833														
3 Lewatit U			6,849	6,872												
4 Lewatit U			6,670	6,730												
5 Dowex Cd	7,304	7,395														
6 Dowex Cd	7,504	7,440														
7 Dowex U			10,307	10,281												
8 Dowex U			10,462	10,466												
50x																
1 Lewatit Cd	647	625			7,8	3,2			0,0497	0,01	1,58	0,65			0,7	1,92
2 Lewatit Cd	641	642			12,4	-9,7			0,0496	0,01	2,50	-1,95				
3 Lewatit U			342	344			159,1	162,5	0,0503	0,01			31,6	32,3	33	1,25
4 Lewatit U			333	336			168,0	169,4	0,0495	0,01			33,4	33,7		
5 Dowex Cd	365	370			222,0	206,3			0,0495	0,01	44,84	41,68			42	1,81
6 Dowex Cd	375	372			214,4	204,5			0,0504	0,01	42,54	40,57				
7 Dowex U			515	514			-13,1	-5,0	0,0495	0,01			-2,6	-1,0	-3	1,29
8 Dowex U			523	523			-20,8	-14,1	0,0503	0,01			-4,1	-2,8		
50 x latausliuoksen (500 mg/l) pitoisuudet																
50 x U latausliuos eli U nollaliuos			502	509												
50 x Cd latausliuos eli Cd nollaliuos	657	629														

Laskennassa otettu huomioon, että latausliuoksen eli nollan oikea pitoisuus oli 500 mg/l.
500mg/l – (500 mg/ l *näytteen pitoisuus/latausliuoksen pitoisuus)

Uraanin ja kadmiumin poisto Lewatit hartsista

Näytteen tiedot	Näytteen pitoisuus eri aallonpituuksilla		Saantoprosentit		Saanto keskiarvo	Keski-hajonta	Näytteen tiedot	Näytteen pitoisuus eri aallonpituuksilla		Saantoprosentit		Saanto keski-arvo	Keski-hajonta
	U 385,958 (mg/L)	U 367,007 (mg/L)	U 385,958 (%)	U 367,007 (%)				U	U	U 228,802 (mg/L)	U 214,440 (mg/L)		
Lewatit lataus 1	37,099	39,222	63	61	62	1,4	Lewatit lataus 13	89,319	82,591	11	17	13	3,5
Lewatit lataus 2	36,236	38,666	64	61			Lewatit lataus 14	89,891	84,927	10	15		
Lewatit lataus 3	38,867	41,355	61	59	60	1,4	Lewatit lataus 15	88,927	84,905	11	15	14	2,2
Lewatit lataus 4	38,362	40,779	62	59			Lewatit lataus 16	86,181	83,870	14	16		
Lewatit lataus 5	38,778	41,143	61	59	61	1,6	Lewatit lataus 17	91,413	84,780	9	15	13	3,0
Lewatit lataus 6	37,180	39,423	63	61			Lewatit lataus 18	87,667	85,516	12	14		
Lewatit lataus 7	38,959	41,316	61	59	60	1,4	Lewatit lataus 19	89,306	87,307	11	13	12	1,2
Lewatit lataus 8	39,313	41,662	61	58			Lewatit lataus 20	88,904	86,848	11	13		
Lewatit lataus 9	38,561	40,856	61	59	61	1,4	Lewatit lataus 21	88,453	86,322	12	14	12	1,3
Lewatit lataus 10	37,910	40,194	62	60			Lewatit lataus 22	88,957	86,799	11	13		
Lewatit lataus 11	38,117	40,385	62	60	63	2,5	Lewatit lataus 23	88,426	86,275	12	14	13	1,2
Lewatit lataus 12	34,377	36,498	66	64			Lewatit lataus 24	88,443	86,311	12	14		
Näytteen tiedot	Näytteen pitoisuus eri aallonpituuksilla		Desorption tehokkuus %		keskiarvo	Keski-hajonta	Näytteen tiedot	Näytteen pitoisuus eri aallonpituuksilla		Desorption tehokkuus %		keski-arvo	Keski-hajonta
Sample Id	U 385,958 (mg/L)	U 367,007 (mg/L)	U 385,958 (%)	U 367,007 (%)			U	U	Sample Id	U 228,802 (mg/L)	U 214,440 (mg/L)		
Lewatit pesu 1 0,1M HNO3	-0,038	0,049	-0,1	0,1	0	0,1	Lewatit pesu 13 0,1M HNO3	2,689	2,831	25,2	16,3	21	4,9
Lewatit pesu 2 0,1M HNO3	0,009	0,060	0,0	0,1			Lewatit pesu 14 0,1M HNO3	2,634	2,771	26,1	18,4		
Lewatit pesu 3 0,5M HNO3	-0,048	0,010	-0,1	0,0	0	0,1	Lewatit pesu 15 0,5M HNO3	7,200	7,386	65,0	48,9	52	9,3
Lewatit pesu 4 0,5M HNO3	-0,041	0,040	-0,1	0,1			Lewatit pesu 16 0,5M HNO3	6,881	7,008	49,8	43,4		
Lewatit pesu 5 1 M HNO3	-0,043	0,038	-0,1	0,1	0	0,1	Lewatit pesu 17 1 M HNO3	7,331	7,530	85,4	49,5	62	16,3
Lewatit pesu 6 1M HNO3	-0,023	0,019	0,0	0,0			Lewatit pesu 18 1M HNO3	7,413	7,570	60,1	52,3		
Lewatit pesu 7 0,1 M HCL	-0,065	0,005	-0,1	0,0	0	0,1	Lewatit pesu 19 0,1 M HCL	7,146	7,162	66,8	56,4	60	5,9
Lewatit pesu 8 0,1 M HCL	-0,061	0,008	-0,1	0,0			Lewatit pesu 20 0,1 M HCL	7,026	7,137	63,3	54,3		
Lewatit pesu 9 0,5 M HCL	0,003	0,063	0,0	0,1	0,1	0,1	Lewatit pesu 21 0,5 M HCL	7,373	7,591	63,9	55,5	62	6,3
Lewatit pesu 10 0,5 M HCL	-0,009	0,080	0,0	0,1			Lewatit pesu 22 0,5 M HCL	7,779	7,947	70,4	60,2		
Lewatit pesu 11 1 M HCL	0,118	0,228	0,2	0,4	0,2	0,1	Lewatit pesu 23 1 M HCL	7,416	7,455	64,1	54,3	60	5,5
Lewatit pesu 12 1 M HCL	0,045	0,121	0,1	0,2			Lewatit pesu 24 1 M HCL	7,500	7,608	64,9	55,6		
Nollaliuos	100						Nollaliuos	100					

Uraanin ja kadmiumin poisto Dowex hartsista

Näytteen tiedot	Näytteen pitoisuus eri aallonpituuksilla		Saantoprosentit		Saanto keski-arvo	Keski-hajonta	Näytteen tiedot	Näytteen pitoisuus eri aallonpituuksilla		Saantoprosentit		Saanto keski-arvo	Keski-hajonta
	U 385,958 (mg/L)	U 367,007 (mg/L)	U 385,958 (%)	U 367,007 (%)	U	U		Sample Id	Cd 228,802 (mg/L)	Cd 214,440 (mg/L)	Cd 228,802 (%)	Cd 214,440 (%)	Cd
Dowex lataus 1	84,621	84,358	15	16	15	0,7	Dowex lataus 13	34,387	33,407	66	67	66	0,5
Dowex lataus 2	85,825	85,524	14	14			Dowex lataus 14	34,499	33,747	66	66		
Dowex lataus 3	85,454	85,056	15	15	15	0,4	Dowex lataus 15	34,233	33,191	66	67	64	2,4
Dowex lataus 4	84,900	84,582	15	15			Dowex lataus 16	38,311	37,269	62	63		
Dowex lataus 5	84,449	84,051	16	16	15	0,6	Dowex lataus 17	35,577	34,658	64	65	65	0,6
Dowex lataus 6	85,292	85,106	15	15			Dowex lataus 18	35,145	34,223	65	66		
Dowex lataus 7	83,878	84,147	16	16	16	0,4	Dowex lataus 19	35,487	34,468	65	66	66	1,0
Dowex lataus 8	84,464	84,791	16	15			Dowex lataus 20	34,035	33,059	66	67		
Dowex lataus 9	84,841	85,099	15	15	15	0,2	Dowex lataus 21	34,379	33,350	66	67	66	0,7
Dowex lataus 10	84,911	85,190	15	15			Dowex lataus 22	34,960	33,973	65	66		
Dowex lataus 11	85,203	85,485	15	15	15	0,6	Dowex lataus 23	35,162	34,222	65	66	65	0,7
Dowex lataus 12	84,101	84,416	16	16			Dowex lataus 24	35,812	34,820	64	65		
Näytteen tiedot	Näytteen pitoisuus eri aallonpituuksilla		Desorption tehokkuus %		keski-arvo	Keski-hajonta	Näytteen tiedot	Näytteen pitoisuus eri aallonpituuksilla		Desorption tehokkuus %		keski-arvo	Keski-hajonta
Sample Id	U 385,958 (mg/L)	U 367,007 (mg/L)	U 385,958 (%)	U 367,007 (%)	U	U	Sample Id	Cd 228,802 (mg/L)	Cd 214,440 (mg/L)	Cd 228,802 (%)	Cd 214,440 (%)	Cd	Cd
Dowex pesu 1 0,1M HNO3	0,008	0,002	0	0	0	0,2	Dowex pesu 13 0,1M HNO3	0,993	1,073	1,5	1,6	2	0,1
Dowex pesu 2 0,1M HNO3	-0,007	-0,054	0	0			Dowex pesu 14 0,1M HNO3	0,937	1,029	1,4	1,6		
Dowex pesu 3 0,5M HNO3	0,456	0,446	3,1	3,0	3,0	0,1	Dowex pesu 15 0,5M HNO3	28,450	28,996	43	43	45	1,4
Dowex pesu 4 0,5M HNO3	0,477	0,446	3,2	2,9			Dowex pesu 16 0,5M HNO3	28,127	28,769	46	46		
Dowex pesu 5 1 M HNO3	0,791	0,726	5,1	4,6	4,7	0,3	Dowex pesu 17 1 M HNO3	53,561	54,803	83	84	80	4,3
Dowex pesu 6 1M HNO3	0,700	0,646	4,8	4,3			Dowex pesu 18 1M HNO3	49,255	50,235	76	76		
Dowex pesu 7 0,1 M HCL	0,124	0,030	0,8	0,2	0,6	0,4	Dowex pesu 19 0,1 M HCL	21,252	21,719	33	33	32	0,7
Dowex pesu 8 0,1 M HCL	0,154	0,041	1,0	0,3			Dowex pesu 20 0,1 M HCL	20,940	21,429	32	32		
Dowex pesu 9 0,5 M HCL	1,130	1,048	7,5	7,0	6,5	0,9	Dowex pesu 21 0,5 M HCL	76,609	75,171	117	113	116	3,3
Dowex pesu 10 0,5 M HCL	0,885	0,850	5,9	5,7			Dowex pesu 22 0,5 M HCL	78,438	76,224	121	115		
Dowex pesu 11 1 M HCL	1,386	1,328	9,4	9,1	8,9	0,4	Dowex pesu 23 1 M HCL	75,788	74,984	117	114	116	1,6
Dowex pesu 12 1 M HCL	1,378	1,306	8,7	8,4			Dowex pesu 24 1 M HCL	75,134	74,645	117	115		
Nollaliuos	100						Nollaliuos	100					

Uraanin poisto hartseista vahvemmillä hapoilla

Näytteen tiedot		Näytteen pitoisuus eri aallonpituuksilla		Saantoprosentit		Saanto keski-arvo	Keski-hajonta	Näytteen tiedot		Näytteen pitoisuus eri aallonpituuksilla		Saantoprosentit		Saanto keski-arvo	Keski-hajonta
Sample Id	U	U	U	U	U	U	U	Sample Id	U	U	U	U	U	U	U
	385,958 (mg/L)	367,007 (mg/L)	385,958 (%)	367,007 (%)					385,958 (mg/L)	367,007 (mg/L)	385,958 (%)	367,007 (%)			
Dowex lataus 25	73,579	74,407	18	17	17	0,7		Lewatit lataus 25	19,380	21,537	78	76	78	1,4	
Dowex lataus 26	74,326	75,224	17	16				Lewatit lataus 26	18,815	20,863	79	77			
Dowex lataus 27	74,074	75,041	18	17	18	0,8		Lewatit lataus 27	18,853	20,935	79	77	78	1,4	
Dowex lataus 28	73,353	74,255	18	17				Lewatit lataus 28	18,384	20,423	80	77			
Dowex lataus 29	73,300	74,258	19	17	18	0,6		Lewatit lataus 29	18,965	21,042	79	77	78	1,3	
Dowex lataus 30	73,494	74,419	18	17				Lewatit lataus 30	18,876	20,925	79	77			
Dowex lataus 31	73,187	74,216	19	18	18	0,9		Lewatit lataus 31	19,194	21,249	79	76	78	1,4	
Dowex lataus 32	74,197	75,246	18	16				Lewatit lataus 32	18,342	20,329	80	77			
Näytteen tiedot		Näytteen pitoisuus eri aallonpituuksilla		Desorption tehokkuus %		keski-arvo	Keski-hajonta	Näytteen tiedot		Näytteen pitoisuus eri aallonpituuksilla		Desorption tehokkuus %		keski-arvo	Keski-hajonta
Sample Id	U	U	U	U	U	U	U	Sample Id	U	U	U	U	U	U	U
	385,958 (mg/L)	367,007 (mg/L)	385,958 (%)	367,007 (%)					385,958 (mg/L)	367,007 (mg/L)	385,958 (%)	367,007 (%)			
Dowex pesu 25 3 M HNO3	1,075	1,074	6,5	6,9	7	0,9		Lewatit pesu 25 3 M HNO3	-0,053	-0,099	-0,1	-0,1	0	0,1	
Dowex pesu 26 3 M HNO3	1,267	1,241	8,1	8,4				Lewatit pesu 26 3 M HNO3	-0,103	-0,151	-0,1	-0,2			
Dowex pesu 27 6 M HNO3	1,009	1,072	6,3	7,2	8	1,2		Lewatit pesu 27 6 M HNO3	0,203	0,306	0,3	0,4	0	0,1	
Dowex pesu 28 6 M HNO3	1,382	1,405	8,3	8,9				Lewatit pesu 28 6 M HNO3	0,171	0,253	0,2	0,4			
Dowex pesu 29 3 M HCL	1,102	1,174	6,6	7,5	8	1,1		Lewatit pesu 29 3 M HCL	0,197	0,235	0,3	0,3	0	0,1	
Dowex pesu 30 3 M HCL	1,353	1,429	8,2	9,2				Lewatit pesu 30 3 M HCL	0,077	0,103	0,1	0,1			
Dowex pesu 31 6 M HCL	1,268	1,433	7,5	9,1	8	1,1		Lewatit pesu 31 6 M HCL	1,402	1,564	2,0	2,3	2	0,2	
Dowex pesu 32 6 M HCL	1,042	1,219	6,6	8,3				Lewatit pesu 32 6 M HCL	1,385	1,586	1,9	2,3			
Nollaliuos	90							Nollaliuos	90						